Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
ДИФФУЗИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Москва 2009

Министерство образования и науки Российской Федерации

# Каграманов Г.Г. Диффузионные мембранные процессы: учебное пособие./ Г.Г. Каграманов. – М. РХТУ им. Менделеева, 2009. – 73с. Рассмотрены типы мембран и мембранных систем, используемых для диффузионного разделение жидкостей и газов. Даны методики расчета мембранных модулей, аппаратов и установок для разделения газовых смесей. Предназначается для студентов, аспирантов и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Адрес

Университета: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

#### СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Общие сведения
- 1.1. История развития диализа
- 1.2. Мембраны для диализа
- 1.3. Аппараты для диализа
- 2. Простой диализ
- 2.1. Массообмен при диализе
- 2.1.1. КП при диализе
- 2.1.2. Наблюдаемый коэффициент проницаемости диализа
- 2.2. Диализные характеристики мембраны
- 2.2.1. Аппаратура для определения диализных характеристик мембраны
- 2.2.2. Модель гомогенной мембраны
- 2.2.3. Модель гетерогенной мембраны с плотной и пористой частями
- 2.2.4. Коэффициенты распределения и их корреляция с электрохимическими свойствами солей металлов
- 2.2.5. Диффузионные характеристики и их корреляция с эквивалентной ионной проводимостью
  - 3. Доннановский диализ
  - 3.1. Эффект Доннана
  - 3.2. Доннановский диализ для нейтральных мембран
  - 3.3. Доннановский диализ для заряженных мембран
  - 4. Расчет диализатора
  - 4.1. Расчет прямоточного диализатора
  - 4.2. Расчет противоточного диализатора
  - 5. Применение диализа
  - 5.1. Геммодиализ
  - 5.1.1. Основные понятия, термины и определения
  - 5.1.2. Мембраны для гемодиализа
  - 5.1.3. Аппарат искусственная почка
  - 5.1.3.1. Контур экстракорпоральной обработки крови
  - 5.1.3.2. Контур приготовления диализного раствора
  - 5.1.4. Параметры гемодиализатора
  - 5.1.4.1. Клиренс
  - 5.1.4.2. Ультрафильтрация
  - 5.1.4.3. Общий коэффициент массопереноса
  - 5.1.4.4. Коэффициент просеивания
  - 5.1.5. Определение дозы гемодиализа
  - 5.1.5.1. Определение адекватной дозы гемодиализа по Догирдасу
  - 5.1.5.2. Определение адекватной дозы гемодиализа по Скрибнеру и Ореопоулосу
  - 5.1.6. Математические модели гемодиализа
  - 5.1.6.1. Транспорт жидкости и растворенного вещества через полупроницаемые мембраны -термодинамическая модель
    - -модель поры
  - 5.1.6.2. Одномерная теория гемодиализа
    - -уравнения транспорта
    - -клиренс и коэффициент проницаемости
  - 5.1.6.3. Кинетические модели гемодиализа
    - -кинетическое моделирование распределения мочевины
    - -моделирование распределения натрия в теле
    - -односекционная модель распределения натрия
    - -расчет концентрации натрия в диализате
  - 5.2. Перитонеальный диализ

- 5.2.1. Обшие сведения
- 5.2.2. Модели перитонеального транспорта
- 5.2.2.1. Кинетика транспорта жидкости и растворенного вещества в процессе перитонеального диализа
  - мембранная модель
  - модель переноса через цилиндрические поры
  - модель распределения капилляров
  - 5.3. Производство безалкогольного пива
  - 5.4. Умягчение воды диализом

#### 1. Общие сведения

#### Общие сведения

Диализ <sup>3</sup>/<sub>4</sub> удаление низкомолекулярных примесей из коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений путем диффузии через мембрану, которая пропускает малые молекулы и ионы, но задерживает коллоидные частицы и макромолекулы.

Движущая сила диализа  $\frac{3}{4}$  разность химических потенциалов компонентов смеси  $\Delta \mu i$ ; для идеальных растворов  $\frac{3}{4}$  разность концентраций  $\Delta c i$ .

Разделение веществ в диализе, как и в любом диффузионном мембранном процессе, осуществляется за счет неодинаковой скорости диффузии и сорбции компонентов через мембрану. Принципиальная схема процесса представлена на рис.1.

Далее

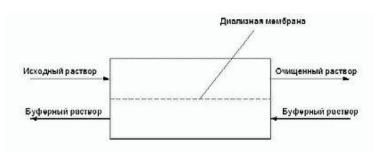


рис.1. Принципиальная схема процесса диализа

Как видно из рисунка 1, процесс диализа качественно отличается от всех других мембранных процессов. В других мембранных процессах исходный раствор разделяется на два потока – один проходит через мембрану, другой нет. В диализе первоначально имеется два потока – исходный раствор и так называемый буферный или диализный раствор1,2. Наличие буферного раствора, в котором отделяемый компонент как правило отсутствует, позволяет создать необходимую для переноса движущую силу.

Механизм диализного разделения, как и любой диффузионный процесс, включает следующие основные стадии (см. рис.2):

- 1) перенос компонентов из ядра потока к поверхности мембраны конвекцией и диффузией с последующей растворимостью;
  - 2) сорбция этих компонентов в материале мембраны;
  - 3) массоперенос компонентов посредством диффузии через мембрану;
  - 4) десорбция компонентов из материала мембраны в принимающую среду;
  - 5) перенос компонентов в ядро потока принимающей среды.

Как видно из рисунка 1, процесс диализа качественно отличается от всех других мембранных процессов. В других мембранных процессах исходный раствор разделяется на два потока — один проходит через мембрану, другой нет. В диализе первоначально имеется два потока — исходный раствор и так называемый буферный или диализный раствор1,2. Наличие буферного раствора, в котором отделяемый компонент как правило отсутствует, позволяет создать необходимую для переноса движущую силу.

Механизм диализного разделения, как и любой диффузионный процесс, включает следующие основные стадии (см. рис.2):

- 1) перенос компонентов из ядра потока к поверхности мембраны конвекцией и диффузией с последующей растворимостью;
  - 2) сорбция этих компонентов в материале мембраны;
  - 3) массоперенос компонентов посредством диффузии через мембрану;
  - 4) десорбция компонентов из материала мембраны в принимающую среду;
  - 5) перенос компонентов в ядро потока принимающей среды.

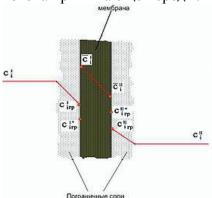


рис.2. Механизм диализного разделения. Профиль концентрации і-го компонента при переносе через мембрану. С і-тое в степени І, С і-тое в степени ІІ <sup>3</sup>/<sub>4</sub> концентрации і-го компонента в ядре потока разделяемого и буферного раствора соответственно, кг/м3 или моль/м3; С і гр в степени І, С і гр в степени ІІ <sup>3</sup>/<sub>4</sub> концентрации і-го компонента на границе раздела фаз «среда <sup>3</sup>/<sub>4</sub> мембрана», кг/м3 или моль/м3;

Как видно из рисунка 1, процесс диализа качественно отличается от всех других мембранных процессов. В других мембранных процессах исходный раствор разделяется на два потока – один проходит через мембрану, другой нет. В диализе первоначально имеется два потока – исходный раствор и так называемый буферный или диализный раствор1,2. Наличие буферного раствора, в котором отделяемый компонент как правило отсутствует, позволяет создать необходимую для переноса движущую силу.

Механизм диализного разделения, как и любой диффузионный процесс, включает следующие основные стадии (см. рис.2):

- 1) перенос компонентов из ядра потока к поверхности мембраны конвекцией и диффузией с последующей растворимостью;
  - 2) сорбция этих компонентов в материале мембраны;
  - 3) массоперенос компонентов посредством диффузии через мембрану;
  - 4) десорбция компонентов из материала мембраны в принимающую среду;
  - 5) перенос компонентов в ядро потока принимающей среды.

Относительная полупроницаемость компонентов раствора через мембрану зависит в основном от соотношения их молекулярных масс в отсутствие сильного взаимодействия между ними. Типичным примером служит выделение каустической соды из водной смеси каустика и гемицеллюлозы в производстве искусственного шелка. Однако с экономической точки зрения поток компонентов небольших размеров под действием только концентрационного градиента часто бывает слишком малым. В этом случае более целесообразным следует считать процессы с применением внешнего давления, например обратный осмос и ультрафильтрацию.

Тем не менее, диализ имеет важное значение при разделении компонентов, крайне нестойких к действию внешнего давления и электрического потенциала. Более того, отделение диализом ионов от других растворенных веществ признается эффективным и достаточно конкурентоспособным по сравнению с другими процессами. Это имеет место при наличии Доннановского равновесия, когда удается достичь большой движущей силы процессы. В этом случае значительная проницаемость может быть достигнута без наложения внешнего давления или

электрического потенциала. Диализ, в котором один электролит отделяется от других электролитов часто называется Доннановским диализом. Классическим примером является выделение кислоты из отработанных растворов при рафинировании металлов. Процесс может рассматриваться также и как непрерывный ионообменный, если используются электрически заряженные мембраны.

Ради удобства процесс диализа можно классифицировать по двум категориям: обычный диализ и Доннановский диализ. В обычном диализе один неэлектролит отделяется от других неэлектролитов или электролитов, содержащихся в смеси. Если смесь содержит более одного электролита, то взаимодействие между ионами одного знака в обычном диализе несущественно. Движущей силой для переноса растворенного вещества через мембрану в этом случае является концентрационный градиент. В Доннановском же диализе межионное взаимодействие играет важную роль, и на границе мембрана — раствор поддерживается Доннановское равновесие.

Выражение «Доннановский диализ» обычно отражает диализ растворов электролитов на ионообменных мембранах. Однако это выражение может быть распространено на все случаи, где Доннановское равновесие имеет значительное влияние. Доннановское равновесие может иметь место даже на нейтральных мембранах, если, они селективны в отношении одного из ионов, присутствующих в растворе.

## 1.1 История развития диализа

Первая научная публикация по мембранным методам разделения вообще принадлежит аббату и ученому Жану Антуану Ноле. Нолле (1700–1770) был широко известным в мире ученым, член Парижской АН, молодость посвятивший делам церкви, а затем работавший профессором в Наварре и Мезьере. Он изучал причины вскипания жидкостей и поставил серию экспериментов со свиными пузырями, которые использовал в качестве мембраны. Он плотно закрывал колбу, заполненную раствором этанола, мембраной из свиного пузыря и помещал её в сосуд с водой. В результате Нолле с удивлением наблюдал, что через 5 часов в колбе объём жидкости увеличился, а мембрана растянулась и стала выпуклой (см. рис.3а). При замене этанола в колбе на воду, которую он помещал в сосуд со спиртом, ситуация была обратной (см. рис. 3б). Пузырь прогнулся вниз и объём воды в колбе уменьшился. Нолле объяснил это явление избирательным переносом воды через мембрану из свиного пузыря.

Приятно, что Нолле в своей публикации не забыл о предшественниках. Он упомянул, что де ля Ир ещё в 1688 году установил факт проницаемости мембраны из свиного пузыря для частичек воды. Этот эксперимент воспроизвел в 1714 году знаменитый Реомюр (de Reaumur), известный естествоиспытатель, который изобрел спиртовый термометр, предложил метод получения искусственного шелка и микроскоп для металлургических исследований.

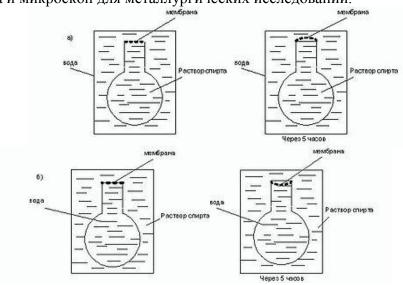


рис.3. Эксперимент Нолле

В этих работах впервые появился термин мембрана, происходящий от латинского слова membrana, обозначавшего кожицу, оболочку, перепонку, тонкий пергамент.

В экспериментах Нолле было показано, что мембрана из свиного пузыря непроницаема для этанола, но проницаема для воды. Однако Нолле не применил мембрану непосредственно для разделения смесей. Впервые это сделал Дютроше, который опубликовал в 1827 году результаты исследований, где он использовал как органические, так и неорганические мембраны для разделения жидкостей. Дютроше проводил эксперименты с оливковым маслом, этанолом, лавандовым маслом и установил, что скорости их диффузии пропорциональны разности плотностей, т.е. разности концентраций. Дютроше рассматривал взаимодиффузию жидкостей, как процесс, протекающий в двух противоположных направлениях, для которых он применял термины эндоосмоса и экзоосмоса (греч. wsmuV, wqismoV – толчок, толкотня). Дютроше безрезультатно пытался измерить силу тока, протекающего через мембрану, вероятно, интуитивно предчувствуя наличие диффузионного электрического потенциала, который был обнаружен значительно позже и был эффективно применен в мембранных электродах.

После этих основополагающих работ было проведено много различных исследований по диффузии водных растворов солей через мембрану, которые обобщил Клоета в книге "Эксперименты по диффузии через мембрану двух солей", изданной в 1851 году в Цюрихе. Эти исследования стали объектом анализа для немецкого физиолога Адольфа Фика (1829–1901), который обратил внимание на аналогию потоков массы при диффузии и потоков теплоты при теплопроводности. Он установил, что потоки массы не только пропорциональны разности концентраций, но и обратно пропорциональны толщине мембраны. Так как математическая теория теплопроводности уже была развита Ж.Б. Фурье в 1822 году на основе дифференциального уравнения с частными производными второго порядка, то Фик применил её для диффузии.

Блистательную серию работ по мембранным методам разделения смесей веществ выполнил выдающийся английский ученый, один из основателей Лондонского химического общества и его первый президент, почетный член Парижской Академии Томас Грэхем (1805–1869). Работая в Эдинбургском университете (1827–1828), затем в университете Глазго (1829–1837) и Лондонском университетском колледже (1837–1855), он изучал законы диффузии газов и мембранные методы разделения их смесей. В 1854 году он стал, как и ранее Ньютон, директором Монетного двора и проявил, соответственно, интерес к благородным металлам. Еще в 1837 году, когда Грэхема избрали членом Лондонского Королевского общества, профессор геологии и философии Кембриджского университета Уивелл, создавший вместе c Фарадеем электрохимические термины, познакомил его с Фарадеем. С тех пор началась дружба Грехэма и Фарадея. В 1857 году Фарадей получил золь золота и первым наблюдал светорассеяние, которое потом было названо эффектом Тиндаля. Грэхем изучил свойства золя золота, полученного Фарадеем, изучил золи других металлов и исследовал гели. Для нового состояния им был предложен термин – "коллоид" от греческого kolla (клей). Критическим моментом в развитии коллоидной химии стал вопрос идентификации коллоидов, отделения коллоидных от истинных растворов. Для очистки коллоидных растворов от солей Грэхем предложил метод, в котором использовал блюдце, вместо дна у которого была полупроницаемая мембрана (см. рис. 4). Блюдце плавало в ванне, вода в которой обновлялась. Этот метод очистки коллоидных растворов он назвал диализом (греч. dialusiV – отделение, разрешение, окончание). С помощью диализа Грэхем получил оксиды железа, кремния, алюминия, хрома, оловянную, вольфрамовую и молибденовую кислоты высокой степени чистоты.



рис.4. Эксперимент Томаса Грэхема

В развитии мембранной науки важную роль сыграла физико-химическая школа Лейпцигского университета, созданная выдающимся ученым, лауреатом Нобелевской премии Вильгельмом Оствальдом, хотя сам Оствальд не занимался мембранными методами разделения. С 1887 по 1890 год ассистентом Оствальда в Лейпцигском физико-химическом институте был Вальтер Нернст, впоследствии лауреат Нобелевской премии, создавший в эти годы теорию диффузионного потенциала, которая затем легла в основу современной электрохимии и теории мембранного потенциала. Успех этой работы позволил ему получить профессуру в Геттингене, где, работая совместно с Ризенфельдом, он выполнил первое исследование по концентрационной поляризации жидких мембран. В годы совместной работы Оствальда и Нернста у них учился студент из Англии Фредерик Доннан, который в 1911 году развил теорию мембранного равновесия, сыгравшую большую роль в понимании процессов, протекающих в живой клетке. Доннан мембраны, имеющие электрические заряды, закрепленные (фиксированные ионы), создают электростатический барьер для сорбции одноименных с ними зарядов. Полученные им уравнения позволили рассчитывать как концентрации ионов. противоположных по знаку заряда фиксированным (противоионов), так и одноименных с ними (коионов). Теория Доннана объяснила причину снижения диффузионных потоков электролитов при диализе. При диффузии электролита через мембрану препятствием является наличие в нем коионов, которые условием электронейтральности связаны в противоионами и уменьшают общий поток диффузии электролита (доннановское исключение).

В более позднее время был найден способ преодоления электростатического барьера использованием взаимодиффузии электролитов с общим коионом. Этот метод диализа был предложен Волесом в 1967 году и был назван диализом Доннана. Диализ Доннана позволил Волесу с сотрудниками разработать методы удаления 137Cs и ртути из разбавленных сточных вод, удаления из разбавленных растворов изотопа 90Sr после добавления комплексообразователя, концентрирования урана из технологических растворов, умягчения воды, удаления цинка из сбросных вод текстильной промышленности и меди из промышленных сточных вод.

Особую роль играет использование мембраны в качестве "искусственной почки". Первые результаты этого эксперимента были опубликованы еще в 1914 году, однако широкое применение гемодиализа стало возможным, когда были применены мембраны из модифицированного целлофана. Первый гемодиализатор — аппарат для проведения гемодиализа — был разработан Кольфом во время Второй мировой войны. Это был вращающийся барабан, покрытый целлофановыми трубками из-под сосисок (рис.5). Поток крови проходил внутрь трубок, которые находились в контакте с диализным раствором, так что отработанные продукты могли проницать через мембрану со стороны крови в диализный раствор в соответствии с концентрационным градиентом



#### Рис. 5. Схематичное изображение гемодиализатора Кольфа

Одной из самых перспективных областей применения диализа является контролируемая доставка препаратов. Этот метод применяется прежде всего для равномерной подачи лекарств в организм, но может быть эффективно применен для контролируемого выделения удобрений или других физиологически активных веществ в почву. Первая работа по контролируемому выделению лекарственных препаратов была проведена австралийскими исследователями Розе и Нелсоном. Они применили для этой цели трехсекционное устройство, в одной из секций которого находилась вода, в смежной с ней, отделенной мембраной из латекса находилась соль, а третья секция, ограниченная непроницаемой, но гибкой мембраной, содержала препарат. Проникающая при осмотическом потоке в среднюю секцию через латексную мембрану вода увеличивала ее объем и гибкая непроницаемая мембрана выдавливала лекарство. Наиболее эффективным оказалось устройство, в котором препарат отделен от организма ацетилцеллюлозной мембраной, проницаемой для воды. Поступающая в препарат через мембраны с осмотическим потоком вода выдавливает наружу лекарство. Этот принцип реализован в медицине при пролонгации действия лекарств и в сельском хозяйстве при дозировании пестицидов. Срок действия контролируемого выделения находится в интервале от 2-х дней до нескольких лет, обеспечивая равномерное поступление препарата. Обычный способ применения лекарств – инъекции или в виде таблеток – резко увеличивает их концентрацию в организме, что может вызвать нежелательные побочные эффекты. Так, лекарства, содержащие гормоны, при традиционном "импульсном" вводе могут вызвать эндокринные нарушения. Поэтому применяют лекарства, покрытые мембранным слоем. Через короткое время после приема скорость поступления лекарства в организм остается постоянной и может быть задана толщиной мембраны.

# 1.2 Мембраны для диализа

Раньше в диализе использовались исключительно целлюлозные мембраны. Однако вновь разработанные синтетические мембраны для обратного осмоса и ультрафильтрации также могут использоваться для диализа.

Например, амфотерные мембраны для ультрафильтрации могут эффективно использоваться для отделения макромолекул растворенного вещества из водных растворов, содержащих электролиты. Катионо- и анионообменные мембраны могут также с успехом использоваться для разделения растворов электролитов и органических веществ с малой молекулярной массой.

Требования к мембранам

В зависимости от того, для каких целей предполагается применять процесс диализа, к мембранам предъявляются различные требования. Однако можно выделить некоторые общие требования.

Мембраны для диализа должны иметь малую толщину и обеспечивать высокую производительность и селективность по целевому компоненту. Эти параметры важны для диализных мембран, т.к. диализ по своей сути – процесс достаточно медленный. Кроме того, толщина мембраны определяет сопротивление массопереносу, т.к. диализ – диффузионный процесс.

В процессе диализа почти всегда имеет место осмотический поток растворителя, который направлен из диффузата в разделяемый раствор и обусловлен разностью концентраций в диализате и в диффузате. Высокий положительный осмотический поток, который встречается в виде потока диффузата, направленного в разделяемый раствор, обычно оказывает нежелательное воздействие. Он снижает концентрацию исходного раствора и поэтому уменьшает полезную движущую силу. В том случае, когда разделяемый раствор является сбросным потоком, его разбавление еще более нежелательно. Поэтому крайне важно выбирать такую мембрану, для которой характерен низкий положительный или отрицательный осмотический перенос. Если диффундирующее вещество находиться в ионной форме, то осмотический перенос в некоторой степени может контролироваться выбором мембраны со слабым электрическим зарядом.

Например, при диализе водного раствор каустика через мембрану из поливинилового спирта ион натрия адсорбируется с образованием алкоголята, а мембрана приобретает положительный электрический заряд. Так как подвижность иона гидроксила высока по сравнению с несвязанным

ином натрия, то возникает положительный осмос, поэтому мембрана малопригодна для разделения этой смеси. Применение в таком процессе мембраны со слабыми анионообменными свойствами за счет, например, аминных групп обеспечивает преимущественный отрицательный осмотический поток воды.

Аналогично, при выделении кислоты для контролирования осмотического потока эффективна мембрана со слабыми катионообменными свойствами. Однако подвижность диффундирующего электролита в таких ионообменных мембранах обычно уменьшается. Поэтому необходимо подбирать электрически заряженные мембраны с подходящей ионной силой.

#### 1.3 Аппараты для диализа

В качестве аппаратов для проведения диализа в основном используют четыре типа аппаратов: объемного типа, змеевиковый, плоскорамного типа (типа «фильтр-пресс») и аппараты с полыми волокнами.

# 1. Диализатор объемного типа

Конструкция диализатора такого типа чрезвычайно проста (см. рис 6) и представляет собой «мешок» из диализной мембраны, погруженный в диффузат (вода, буферный раствор). Внутри «мешка» находится раствор, подлежащий диализу (разделяемый раствор).

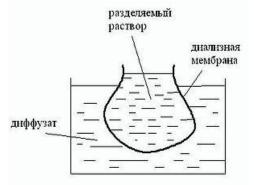


Рис. 6.Конструкция диализатора объемного типа

Достоинствами такой конструкции является крайняя простота и дешевизна. Но аппараты данной конструкции имеют ряд существенных недостатков. Во-первых, в таком аппарате малая удельная поверхность мембраны. Поэтому, чтобы обеспечить необходимую поверхность, нужны аппараты очень большого размера. Диализаторы этого типа требуют большой площади для проведения процесса и довольно больших по толщине мембран для обеспечения их механической прочности. Кроме того, рассмотренная конфигурация малоэффективна для проведения мероприятий по снижению концентрационной поляризации как внутри, так и снаружи мембранного мешка. Во-вторых, процесс массопереноса протекает крайне медленно, т.к. и диализат, и разделяемый раствор неподвижны и мембраны имеют большую толщину. Поэтому процесс в аппаратах такого типа протекает очень долго, т.е. эффективность диализа крайне низкая.

Такой аппарат впервые применил для своих исследований Т.Грэхем. Аппарат Грэхема включал мембрану, которая закрывала собой открытый конец цилиндра, погруженного в емкость с водой. Цилиндр содержал раствор, подлежащий диализу. Диализная ячейка находилась в воде до тех пор, пока не достигалась необходимая степень разделения.

Впоследствии для увеличения эффективности диализа было введено много усовершенствований, однако основная идея конструкции осталась прежней. Усовершенствовалось расположение мембраны и поддерживающих ее систем. С одной стороны или с обеих сторон мембраны для уменьшения сопротивления массопереносу было введено механическое перемешивание. Чтобы интенсифицировать процесс, организуют циркуляцию разделяемого раствора или диализата.

Диализаторы такого типа используются, например, для очистки растворов белков и других макромолекулярных соединений.

2. Диализатор змеевикового типа.

Аппарат этого типа включает мембрану в виде трубки, свернутой в спираль (змеевик), погруженную в ванну с диализатом (см. рис.7).

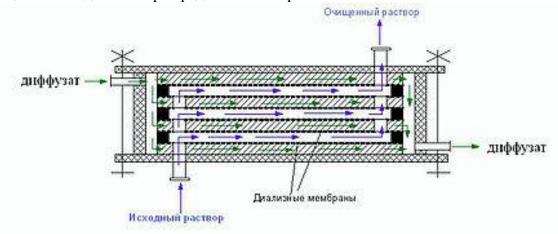
В диализаторе данного типа частично решаются проблемы, присущие аппаратам объемного типа. В первую очередь за счет конструктивных особенностей увеличивается площадь мембраны, а за счет того, что организуется прокачивание разделяемого раствора внутри змеевика, интенсифицируется массообмен (возрастает коэффициент массоотдачи).



Рис. 7. Конструкция диализатора змеевикового типа

3. Диализатор типа «фильтр-пресс»

В настоящее время разработаны многочисленные варианты аппаратов с использованием различных плоскокамерных фильтрующих элементов. Они бывают прямоугольными или круглыми. Конструкция такого диализатора представлена на рис. 8



Положительной особенностью диализаторов типа фильтр-пресс является простота конструктивных решений. Кроме того, в таких аппаратах можно использовать мембраны малой толщины, что снижает сопротивление массопререносу и обеспечивает большой поток через мембрану растворенного вещества.

Высокая эффективность работы этих диализаторов может быть достигнута при их применении в таких условиях, когда может поддерживаться режим противоточного идеального вытеснения.

К основным недостаткам диализаторов с плоскими элементами можно отнести следующие: использование ручных операций при их сборке и разборке, высокую металлоемкость, относительно низкую плотность укладки мембран в единице объема, сложность герметизации отдельных узлов.

В качестве примера можно привести гемодиализатор Гамбро Лундия. Эта конструкция была разработана шведской фирмой АБ Гамбро в 80-е годы. Диализатор конструкции Гамбро Лундия состоит из 17 слоев пластин и мембран, уложенных друг на друга подобно сэндвичам с образованием фильтр-прессного пакета. В качестве мембран в этом аппарате использовался купрофан (медноаммиачный целлофан) толщиной около 18 мкм. Общая диализирующая поверхность в аппарате 1 м2. Для заполнения диализатора требовалось 90 мл крови при перепаде

давления 30 мм рт. ст. (4 кПа). Оптимальная эксплуатация достигалась при установке диализатора в вертикальное положение с использованием противоточного движения фаз.

#### 4. Диализатор с полыми волокнами

Диализатор этого типа представляет собой пластмассовый, стеклянный или металлический корпус, закрытый крышками с уплотнителями, в который помещен пучок параллельно уложенных полых волокон, концевые части которых закреплены в пластмассовом блоке-коллекторе. Для закрепления концов волокон используют заливочные полимерные составы. Операция закрепления волокон является весьма ответственной, так как именно на этой стадии изготовления разделительных элементов обеспечивается герметичность торцевых частей аппарата. Аппараты такого типа нашли широкое применение в качестве гемодиализаторов для аппаратов «искусственная почка».

Конструкция диализатора с полыми волокнами представлена на рис. 9. В один из штуцеров корпуса аппарата подают диализат, разделяемую систему обычно подают в каналы волокон через штуцер крышки аппарата.

Четвертый тип аппарата искусственной почки - на основе полых волокон из различных полимерных материалов – наиболее распространен в настоящее время. Основное преимущество от использования полых волокон заключается в том, что в аппарате малого объема можно развить большую мембранную поверхность. Кроме того, достоинствами таких диализаторов являются высокая удельная производительность, высокая плотность упаковки. К недостаткам можно отнести высокую стоимость мембран, что особенно значимо в случае гемодиализа (аппарат "искуственная почка"), поскольку гемодиализаторы чаще всего одноразовые.

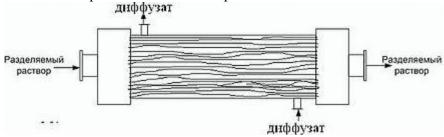


Рис. 9. Конструкция диализатора с полыми волокнами

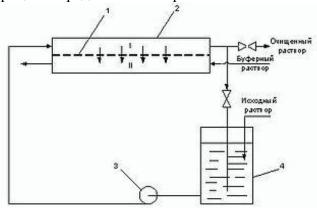
#### 2. Простой диализ

В простом или обычном диализе один неэлектролит отделяется от других неэлектролитов или электролитов, содержащихся в смеси. Если смесь содержит более одного электролита, то взаимодействие между ионами одного знака при обычном диализе несущественно. Движущей силой для переноса растворенного вещества в этом случае является концентрационный градиент.

Процесс диализа может быть организован как в периодическом (или «равновесном»), так и в непрерывном (или «динамическом») режиме. В наиболее часто применяемом на практике непрерывном режиме диализа оба потока прокачиваются вдоль мембраны обычно при противотоке.

# 2.1. Массообмен при диализе

Принципиальная схема процесса представлена на рис. 10.



Исходный раствор поступает в емкость 4, оттуда насосом 3 подается в камеру I диализного аппарата 2; в это же время в камеру II диализного аппарата подается буферный раствор. Отделяемый компонент диффундирует через мембрану 1 в буферный раствор. Очищенный раствор частично возвращается в исходную емкость.

Исходный раствор чаще всего называют диализатом, а буферный раствор – диффузатом. Однако нужно иметь в виду, что иногда в литературе буферный раствор называют диализатом (например, в гемодиализе).

Предположим, что два разбавленных раствора, обозначенные как I и II, разделены мембраной при постоянной температуре и внешнем давлении. Раствор І – диалиазт – состоит из растворителя В и двух растворенных веществ. Молекулярная масса одного из растворенных веществ (обозначим его А) гораздо меньше молекулярной массы другого растворенного вещества (обозначим его М), но имеет почти тот же размер, что и растворитель В. Тогда прохождение через мембрану растворенного вещества М, имеющего большие молекулы, будет незначительным по сравнению с прохождением другого растворенного вещества (А) и растворителя В.

С другой стороны, раствор II – диффузат - состоит только из растворителя В и растворенного вещества А. Концентрация растворенного вещества А в растворе I больше, чем в растворе II. Тогда растворенное вещество А будет переноситься из первого раствора во второй, в то время как растворитель будет переноситься обычно в противоположном направлении под действием осмотического давления (положительный осмотический поток).

Поток вещества А равен:

$$j_{A} = -rac{\overline{D_{A}}\cdot\overline{C_{A}}}{RT}\cdotrac{d\overline{m{\mu}_{A}}}{dZ}$$
 где  $rac{\overline{D_{A}}}{dZ}$  где  $rac{\overline{D_{A}}}{dZ}$  гарфективный коэффициент диффузии в мембране на расстоянии Z от входа диффундирующего вещества (по нормали), м2/с;  $rac{\overline{C_{A}}}{C_{A}}$  - концентрация компонента A в мембране;  $\overline{\mu}_{A}$  - химический потенциал вещества A в мембране; Z – расстояние в мембране по нормали.

В случае идеального раствора  $\gamma_{A}$  =1. Тогда уравнение (1) принимает вид:

$$j_{A}=-\overline{D}_{A}\cdot \frac{d\overline{C}_{A}}{dZ}$$
  
Для состояния равновесия:

$$j_A = \frac{\Lambda_A}{\delta} \cdot (C_A^I - C_A^{II})$$

де  $\Lambda_{A}$  - наблюдаемый коэффициент проницаемости, обусловленный только концентрационным градиентом, 5 - толщина мембраны; С<sub>А</sub> в степени I и С<sub>А</sub> в степени II — концентрации компонента в исходном растворе и диализате соответстве

$$\mathbf{A}_{A}^{uom} = \frac{K_{A}}{\left(\overline{C}_{A}^{I} - \overline{C}_{A}^{II}\right)} \int_{cI}^{cI} D_{A} \cdot dC_{A}$$

Истинный коэффициент проницаемости определяется по следующей формуле:  $\mathbf{\Lambda}_A^{uom} = \frac{K_A}{\left[\overline{C}_A^I - \overline{C}_A^I\right]} \int_{C_A^I}^{C_A^I} D_A \cdot dC_A$  тде Ка – коэффициент распределения, который равен  $K_A = \frac{\overline{C}_A}{C_A}$  - доля вещества, растворенного в материале мембраны. Поток растворителя равен:

$$j_B = \frac{\mathbf{\Lambda}_B}{\mathbf{\delta}} \cdot (\mathbf{\Delta} p - \mathbf{\Delta} \boldsymbol{\pi})$$

 $\Lambda_{\mathcal{B}}$  - коэффициент проницаемости растворителя В,  $\left[\frac{\textit{моль} \cdot \textit{м}}{\textit{м}^2 \cdot \textit{c} \cdot \textit{ed} \, \partial \textit{e.cunsi}}\right]$  , обусловленной разностью давлений; р – перепад давления по обе стороны мембраны; р - разность осмотического давления по обе стороны мембраны.

Поток растворителя может быть положительным или отрицательным, в зависимости от того, положительный или отрицательный осмотический поток имеет место.  $(\Delta p - \Delta \pi) = \Delta \rho = \rho^I - \rho^{II} - \text{движущая сила для растворителя } \Delta \pi = \pi^I - \pi^{II} \qquad \Delta p = p^I - p^{II}$ 

$$(\Delta p - \Delta \pi) = \Delta \rho = \rho^I - \rho^{II}$$
 - движущая сила для растворителя  $\Delta \pi = \pi^I - \pi^{II}$   $\Delta p = p^I - p^I$ 

Коэффициент проницаемости растворителя В равен:

$$\Lambda_{B} = \frac{1}{\Delta \rho} \int_{a}^{\rho'} \frac{\overline{D}_{B} \cdot \overline{C}_{B}(v_{B})}{RT} d\rho$$

где  $v_B$  - парциальный мольный объем.

Вопросы массообмена очень важны для мембранных процессов вообще и для диализа в частности. При изучении любых диффузионных мембранных процессов большое внимание уделяется таким вопросам, как концентрационная поляризация, проницаемость и т.д. Этим проблемам и посвящен данный раздел.

#### 2.1.1. КП при диализе

# 2.1.1. Концентрационная поляризация

Как и в других жидкофазных мембранных процессах, в диализе обычно наблюдается значительный эффект концентрационной поляризации, возникающий вблизи границы раздела фаз «мембрана – раствор». Однако в диализе это явление качественно отличается от концентрационной поляризации в обратном осмосе или ультрафильтрации, в которых поток растворителя через мембрану направлен только в одном направлении – из области высокого давления в область низкого давления. В баромембранных процессах раствор концентрируется вблизи поверхности мембраны, обращенной к разделяемому раствору; поляризационный слой затормаживает поток растворителя и усиливает поток растворенного вещества. Таким образом, концентрационная поляризация лимитирует массоперенос только вблизи поверхности мембраны со стороны разделяемого раствора.

В диализе, в случае отсутствия непроницаемого через мембрану макромолекулярного растворенного вещества, концентрация диффундирующего вещества А снижается вблизи поверхности мембраны со стороны разделяемого раствора, но повышается вблизи противоположной ее поверхности (см. рис. 11). Таким образом, концентрация растворенного вещества повышается на обеих сторонах мембраны.



Рис. 11. Концентрационная поляризация в отсутствие непроницаемого через мембрану вещества; A – переносимое или целевое вещество; B – растворитель; jA, jB – соответственно потоки A и B

Поляризационные граничные слои уменьшают поток растворенного вещества A, так же как и поток растворителя B, который обычно направлен в противоположную потку растворенного вещества сторону.

Однако если в растворе присутствует непроницаемое через мембрану высокомолекулярное вещество M, то оно концентрируется у поверхности мембраны, обращенной к разделяемому раствору (рис. 12). Этот поляризационный слой уменьшает перенос растворенного вещества A, но обычно увеличивает перенос растворителя B.

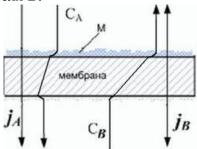


Рис. 12. Концентрационная поляризация при наличии непроницаемого через мембрану вещества

Слой концентрационной поляризации (КП), состоящий в основном из макромолекулярного растворенного вещества, часто приводит к образованию на поверхности мембраны гелевого слоя, аналогичного слою, образующемуся при ультрафильтрации. Сопротивление переносу через этот слой часто превышает сопротивление самой мембраны, что резко снижает скорость массопереноса целевого компонента.

#### 2.1.2. Наблюдаемый коэффициент проницаемости диализа

#### 2.1.2. Наблюдаемый коэффициент проницаемости (диализа)

Рассмотрим случай, когда в растворе присутствует непроницаемое через мембрану высокомолекулярное вещество. Поток растворенного вещества А, диффундирующего в разделяемом растворе при наличии высокомолекулярного непроницаемого вещества, можно записать следующим равнением:

$$j_A = \frac{\mathbf{\Lambda}'_A}{\delta} \left( C_A^I - C_A^{II} \right)$$

где  $\Lambda_A'$  - наблюдаемый коэффициент проницаемости;  $C_A^I$  и  $C_A^I$  - концентрации компонента A в I и II потоке соответственно.

При диализе, в случае правильного выбора мембраны, осмотический поток (положительный или отрицательный) незначителен по сравнению с потоком растворенного вещества А и растворитель остается почти неподвижным. В этом случае наблюдаемый коэффициент проницаемости может быть аппроксимирован следующим выражением:

$$\frac{1}{\Lambda_A'} = \frac{\delta}{\Lambda_A} + \frac{1}{\beta_A^{II}} + \frac{1}{\beta_A^{II}}$$

 $\frac{1}{{{f \Lambda }_A^I}} = \frac{{f \delta }}{{{f \Lambda }_A}} + \frac{1}{{{m \beta }_A^I}} + \frac{1}{{{m \beta }_A^{II}}}$  Здесь  ${m \beta }_A^I$  и  ${m \beta }_A^{II}$  - соответственно коэффициенты массоотдачи от диализата к мембране и от мембраны к диффузату. Коэффициенты массоотдачи в соответствующих потоках увеличиваются с ростом турбулизации потока, а также с ростом коэффициента диффузии растворенного вещества А в растворе.

В непрерывном диализе с тонким каналом при отсутствии макромолекулярного растворенного вещества толщина граничного слоя часто не так чувствительна к скорости циркуляции в пределах 0,67 x 10-4 - 3,3 x 10-4 м/с. Его толщина предполагается постоянной величиной порядка от 6 до 8 мм. В этом случае коэффициент массоотдачи (см/с):

$$\boldsymbol{\beta}_A = \frac{D_{AB}}{\boldsymbol{\delta}_t} \equiv (120 - 170)D_{AB}$$

Влияние концентрации на общий коэффициент проницаемости при диализе водного раствора кислот и гидроокиси натрия с использованием мембраны винильного типа иллюстрирует рис.13.

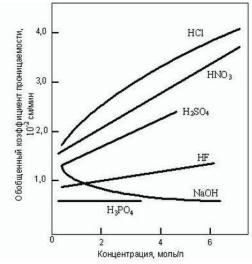


Рис.13 Влияние концентрации на обобщенный коэффициент проницаемости при прохождении кислот и оснований через мембрану винильного типа

При увеличении концентрации раствора коэффициент  $\Lambda_{A}^{r}$ заметно растет, особенно для сильных кислот. Это является результатом увеличения коэффициента диффузии  $D_{AB}$  в граничном слое и проницаемости  $\Lambda_A$  при возрастании концентрации. Но увеличение  $\Lambda_{A}$  сильно проявляется главным образом при высокой концентрации. При диализе сильных кислот ион водорода, вероятно, сорбируется на поверхности мембраны, и она начинает вести себя как электрически заряженная.

#### 2.2. Диализные характеристики мембран

Диализ — мембранный процесс, при котором перенос осуществляется по всей толщине мембраны в основном за счет разницы концентраций. Так же как и другие процессы массопереноса через мембрану, процесс диализа может быть представлен как растворение и диффузия проникающего компонента (пенетранта) в мембране. В данном разделе растворение и диффузия рассматриваются как параметры, зависимые от энергии взаимодействия пенетранта с активными центрами полимера. Для взаимодействующих систем пенетрант—полимер с активными центрами такой подход представляется наиболее плодотворным в понимании механизма взаимодействия. При этом весьма важно выявить параметр, который может быть рассмотрен как критерий энергии взаимодействия. Развитие такого подхода позволит найти пути к прогнозированию транспортных свойств мембран и управлению этими свойствами.

В качестве примера взаимодействующей системы полимер/пенетрант были выбраны системы: симметричные мембраны на основе ацетата целлюлозы/хлориды металлов I–III групп. Выбор полимера обоснован тем, что ацетат целлюлозы имеет слабый ионообменный характер за счет наличия в нем ионизированных карбоксильных групп.

# 2.2.1. Аппаратура для определения характеристик мембраны

Схема аппаратуры для определения диализных характеристик мембран представлена на рис.14.

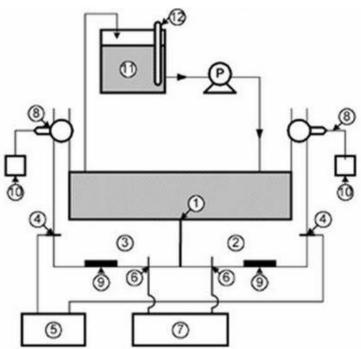


Рис. 14. Схема аппаратуры для определения диализных характеристик мембран.

1 — мембрана; 2 — камера разделяемого раствора; 3 — камера диализата; 4 — электрод; 5 — самописец; 6 — термопара; 7 — контроль температуры; 8 — капилляр для прохождения раствора; 9 — магнитная мешалка; 10 — приемник; 11 — ванна с постоянной температурой; 12 — нагреватель. Для того, чтобы избежать эффекта концентрационной поляризации использовали магнитные мешалки 9.

Чтобы рассчитать коэффициенты диффузии, используют две модели: модель гомогенной мембраны и модель гетерогенной мембраны с плотной и пористой частями.

# 2.2.2. Модель гомогенной мембраны

Схема потоков в соответствии с моделью гомогенной мембраны представлена на рис.15.

Коэффициент диффузии соли через мембрану (D) может быть определен из эксперимента по диализу в соответствии с предположением, что в мембране нет сквозных дефектов. В этом случае общий поток соли через мембрану Js состоит из двух потоков:JsD — солевого потока с диффузией, в соответствии с градиентом концентрации соли через мембрану и Jsw — солевого потока с конвекцией, с потоком воды, вызванного осмотическим эффектом, и имеющего обратное направление (Jw<0, Jsw<0).

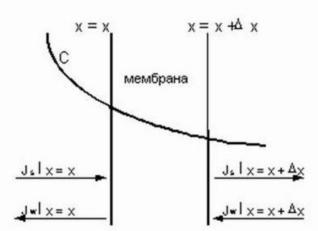


Рис. 15. Схема потоков в гомогенной мембране Jw – поток воды; Js – общий поток соли; с – концентрация соли.

Обозначим концентрацию питающего раствора как со, а толщину мембраны как 1. Возьмем мембрану с единичной площадью поверхности и толщиной x = x + dx. Солевые потоки, входящие в нее при x = x могут быть выражены уравнениями:

$$J_{SW}(c_o, x) = J_W(c_o, x) \cdot c(c_o, x)$$
$$J_{SD}(c_o, x) = -D_\infty \frac{\partial c(c_o, x)}{\partial x} \Big|_{x=x}$$
$$J_{SW}(c_o, x) = J_W(c_o, x) \cdot c(c_o, x)$$

Солевые потоки, выходящие из мембраны (x = x+dx) с диффузией и конвекцией могут быть представлены уравнениями:

$$J_{SD}(c_o, x + \Delta x) = -D_\infty \frac{\partial c(c_o, x + \Delta x)}{\partial x} \Big|_{x = x + \Delta x}$$
$$J_{SW}(c_o, x + \Delta x) = J_W(c_o, x + \Delta x) \cdot c(c_o, x + \Delta x)$$

Изменение количества соли на участке мембраны толщиной dx в течение времени dt может быть выражено как:

$$J_{SD}(c_o, x + \Delta x) = -D_{\infty} \frac{\partial c(c_o, x + \Delta x)}{\partial x} \Big|_{x = x + \Delta x}$$
$$J_{SW}(c_o, x + \Delta x) = J_W(c_o, x + \Delta x) \cdot c(c_o, x + \Delta x)$$

Изменение количества соли на участке мембраны толщиной dx в течение времени dt может быть выражено как:

$$\left| c(c_o, x) \right|_{t+\Delta t} - c(c_o, x) \Big|_{t} \Delta x = \left[ J_S(c_o, x + \Delta x) - J_S(c_o, x) \right] \Delta t$$

Это означает, что:

$$F_2 = \frac{W_m \cdot c \frac{1}{R}}{R} \int_{c_m}^{c_2} \frac{dc}{c^{\frac{1+R}{R}} \cdot (G_0 - K \cdot c)}$$

Для установившегося состояния справедливо:

$$\frac{\partial U_{S}(c_{o},x)}{\partial x}=0$$

Предполагая, что поток воды не изменяется по толщине мембраны, получаем:

$$D_{\infty} \frac{\partial^{2} c(c_{o}, x)}{\partial x^{2}} - J_{W}(c_{o}) \frac{\partial c(c_{o}, x)}{\partial x} = 0$$

Решение данного уравнения интегрированием для граничных условий x = 0, c = coK и x = 1, c = 0 (где K - коэффициент распределения соли в системе полимер/раствор) приводит к уравнению:

$$D_{\infty} = \frac{-J_{W}(c_{o})!}{\ln[1 - c_{o}KJ_{W}(c_{o})!J_{s}(c_{o},\mathbf{0})]}$$

Данное выражение позволяет рассчитать значения кажущегося коэффициента диффузии на основании экспериментально определенных параметров Js(co,0) и Jw(co) (поток воды, согласно нашим исходным предположением, не изменяется по толщине мембраны и равен Jw(co)). Коэффициент распределения соли в мембране может быть взят из литературных данных, хотя в настоящее время проводят исследования по определению этого параметра из кинетических кривых изменения потоков воды и соли через мембрану Jw(co), Js(co).

Коэффициенты диффузии хлоридов металлов D, определенные в рамках этой модели, обнаруживают слабую линейную зависимость от концентрации, D(co). Величина коэффициента диффузии D, экстраполированная к нулевой концентрации c=0, обозначается D(0).

#### 2.2.3. Модель гетерогенной мембраны с плотной и пористой частями

Предположим, что поверхность мембраны имеет плотную, бездефектную часть, а также часть со сквозными порами (см. рис. 16).

Пусть доля площади поверхности плотной части равна ф и доля площади пор равна (1-ф). Обозначим концентрацию соли в плотной части мембраны как сd, а в порах мембраны как ср. Схема диализных потоков представлена на рис.17. Солевой поток через плотную часть мембраны Jsd состоит из солевого потока диффузией JsD в соответствии с градиентом концентрации соли через плотную часть мембраны, и солевого потока Jsw, с конвекцией, с потоком воды Jw, вовлеченного эффектом осмоса в противоположном направлении (Jw<0, Jsw<0). И, кроме того, имеется солевой поток через поры мембраны Jsp, вызванный градиентом концентрации через поры. Общий солевой поток Js через мембрану равен сумме потоков через плотную часть мембраны Jsd и через поры Jsp.

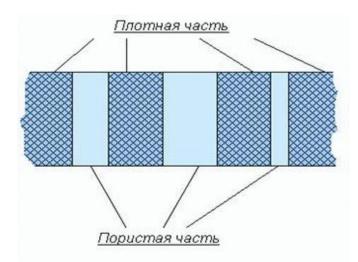


рис. 16. Схема гетерогенной мембраны с плотной и пористой частями

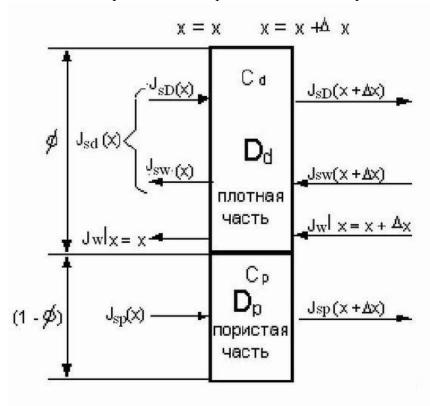


Рис. 17 Схема потоков в гетерогенной мембране с плотной и пористой частями.

Обозначим коэффициент диффузии в плотной части мембраны как Dd, а коэффициент диффузии в порах мембраны как Dp. Обозначим концентрацию в питающем растворе как co, и толщину мембраны как l. Возьмем мембрану c единичной площадью поверхности и толщиной x = x + dx.

Солевые потоки, входящие в мембрану при х = х могут быть описаны уравнениями:

$$J_{S}(c_o, x) = J_{Sd}(c_o, x) + J_{Sp}(c_o, x)$$

$$J_{Sd}(c_o, x) = J_{SD}(c_o, x) + J_{SW}(c_o, x)$$

$$J_{S}(c_o, x) = J_{SD}(c_o, x) + J_{SW}(c_o, x) + J_{SP}(c_o, x)$$

$$J_{SD}(c_o, x) = -\phi D_d \frac{\partial c_d(c_o, x)}{\partial x}|_{x=x}$$

$$J_{SW}(c_o, x) = J_W(c_o, x) \cdot c_d(c_o, x)$$

$$J_{Sp}(c_o, x) = -(1 - \phi) D_d \frac{\partial c_p(c_o, x)}{\partial x}|_{x=x}$$

Солевые потоки, выходящие из мембраны при x = x+dx могут быть описаны следующими уравнениями:

$$J_{SD}(c_o, x + \Delta x) = -\phi D_d \frac{\partial c_d(c_o, x + \Delta x)}{\partial x} \Big|_{x = x + \Delta x}$$

$$J_{SW}\left(c_{\alpha},x+\Delta x\right)=J_{W}\left(c_{\alpha},x+\Delta x\right)\cdot c_{\alpha}\left(c_{\alpha},x+\Delta x\right)$$

$$J_{\mathit{Sp}}\left(\mathcal{C}_{o},x+\Delta x\right)=-\left(\mathbf{1}-\mathbf{\phi}\right)D_{d}\frac{\partial c_{p}\left(\mathcal{C}_{o},x+\Delta x\right)}{\partial x}\Big|_{x=x+\Delta x}$$
 Изменение количества соли в плотной части мембраны d в течение периода времени dt может быть описано уравнением:

$$\begin{vmatrix} c_d(c_o, x) |_{t+\Delta t} - c_d(c_o, x) |_{t} \end{vmatrix} \phi \Delta x = \begin{bmatrix} J_{Sd}(c_o, x + \Delta x) - J_{Sd}(c_o, x) \end{bmatrix} \Delta t$$
Это означает, что:

$$\phi \frac{\partial c_d(c_o, x)}{\partial t} = \frac{\partial J_{Sd}(c_o, x)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial U_{Sd}(c_o, x)}{\partial x} = 0$$

Предположим, что поток воды не изменяется с толщиной мембраны, тогда справедливо выражение:

$$\phi D_d \frac{\partial^2 C_d (C_o, x)}{\partial x^2} - J_W (C_o) \frac{\partial C_d (C_o, x)}{\partial x} = 0$$
Решение этого уравнения интегрированием для граничных условий x = 0, c = coK и x = 1, c = 0 приводит к уравнениям:

$$J_{Sd}(c_o, \mathbf{0}) = \frac{-J_W(c_o)c_oK}{\exp[-J_W(c_o)] / \phi \mathbf{D}_d] - 1}$$

$$\phi D_d = \frac{-J_W(c_o)!}{\ln[1 - c_o K J_W(c_o)! J_{Sd}(c_o, 0)]}$$

ристой части мембраны dx в течение периода времени dt может быть описано уравнением:

$$\begin{aligned} & \left| C_{p} \left( C_{o}, x \right) \right|_{t+\Delta t} - C_{p} \left( C_{o}, x \right) \right|_{t} \left| \mathbf{Q} - \boldsymbol{\phi} \right) \Delta x = \left| J_{Sp} \left( C_{o}, x + \Delta x \right) - J_{Sp} \left( C_{o}, x \right) \right| \Delta t \\ & \mathbf{Q} - \boldsymbol{\phi} \right) \frac{\partial C_{p} \left( C_{o}, x \right)}{\partial t} = \frac{\partial J_{Sp} \left( C_{o}, x \right)}{\partial x} \\ & \text{Из этих уравнений следует:} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial U_{Sp}(\mathcal{C}_o,x)}{\partial x} = (1-\phi) D_p \frac{\partial^2 C_p(\mathcal{C}_o,x)}{\partial x^2}$$
 Для установившегося состояния справедливо:

$$\frac{\partial^2 C_p(C_o, x)}{\partial x^2} = 0$$

 $\frac{\partial c}{\partial x}$  Интегрирование этого уравнения для граничных условий x = 0, c = co и x = I, c = 0 приводит к уравнению:  $\frac{\partial c_{p}(c_{o},x)}{\partial x} = -c_{o}Il$ 

$$\frac{\partial c_p(c_o, x)}{\partial x} = -c_o I l$$

Тогда солевой поток, проходящий через поры при х = 0, может быть определен уравнением:

$$J_{s_n}(c_n, 0) = (1 - \phi) D_n c_n I l$$

 $J_{\mathit{Sp}}$  ( $\mathcal{C}_{\sigma}$ ,0) = (1 -  $\phi$ )  $\mathcal{D}_{p}\mathcal{C}_{\sigma}$  / l Откуда следует, что коэффициент диффузии через поры мембраны соответствует уравнению:

$$D_{\nu} = J_{S_{\nu}} (c_{o}, 0) I c_{o} (1 - \phi)$$

Из всего этого следует, что: 
$$J_{Sp}(C_o, \mathbf{0}) = J_S(C_o, \mathbf{0}) - J_{Sd}(C_o, \mathbf{0})$$

Если общая площадь поверхности мембраны S, и поверхность ее пористой части Sp, то доля площади пористой части (1-ф) и плотной части ф может быть рассчитана как:  $\phi = (S - S_p)S$ 

Предположим, что все поры имеют прямую цилиндрическую форму и перпендикулярны к поверхности мембраны, а также имеют длину, соответствующую толщине мембраны. Пусть масса полимера в мембране mp, плотность полимера pp, масса воды в порах мембраны mw, тогда весовая доля воды в мембране W для мембраны на основе ацетата целлюлозы (pp = 1,3 г/см3) может быть

$$W = \frac{m_W}{m_W + m_p} \approx \frac{1 - \phi}{1 + 0.3\phi}$$

рассчитана:

$$\phi \approx \frac{1 - W}{1 + 0.3W}$$

$$(1 - \phi) \approx \frac{1.3W}{1 + 0.3W}$$

Таким образом, коэффициенты диффузии в плотной и пористой частях мембраны могут быть

$$D_{\mathbf{d}} = \frac{\phi D_{\mathbf{d}}}{\phi} \sum_{\mathbf{p}} D_{\mathbf{p}} = \frac{(1 - \phi)D_{\mathbf{p}}}{(1 - \phi)}$$

рассчитаны как

# 2.2.4. Коэффициенты распределения и их связь с электрохимическими свойствами солей металлов

В процессе диализа взаимодействие полимера и пенетранта (соли) носит электростатический характер и, очевидно, должно существенно определять свойства мембран. Влияние таких взаимодействий на параметры сорбции пенетранта может быть оценено на примере анализа сорбционных характеристик солей металлов в мембранах на основе ацетата целлюлозы, как полимера, имеющего фиксированный отрицательный заряд.

Известно, что небольшая концентрация ионизированных карбоксильных групп придает ацетату целлюлозы слабый ионообменный характер. Катионы солей металлов движутся в полимере в электростатическом поле, создаваемом заряженными группами. Параметры массопереноса зависят от таких характеристик катиона, как ионная подвижность или эквивалентная ионная проводимость. Ионная подвижность — это скорость движения иона в поле, создаваемом одной электростатической единицей потенциала; эквивалентная ионная проводимость пропорциональна ионной подвижности. Эти параметры являются ключевыми и определяют механизм переноса соли в мембране.

В работах, посвященных исследованию механизма проницаемости мембран, часто используют коэффициент распределения K, обычно выраженный в [(г соли/см3 полимера)/(г соли/см3 раствора соли)]. Зная концентрацию растворенной в воде соли и величину K для данной полимерной мембраны, можно рассчитать величину параметра Флори-Хаггинса, который характеризует взаимодействие полимера и проникающего компонента. Такие расчеты были проведены для систем ацетат целлюлозы—соли металлов.

На рисунках 18 и 19 показана зависимость параметра Флори-Хаггинса с1 и эквивалентной ионной проводимостью катиона и аниона соли в водном растворе при бесконечном разбавлении (locat и loan, соответственно). С увеличением ионной проводимости катиона locat наблюдается уменьшение параметра с1, с увеличением ионной проводимости аниона loan наблюдается увеличение параметра с1. Тангенс угла наклона зависимости с1(locat) определяется величиной loan (рис.18a), и тангенс угла наклона зависимости с1(loan) определяется величиной locat (рис. 18b).

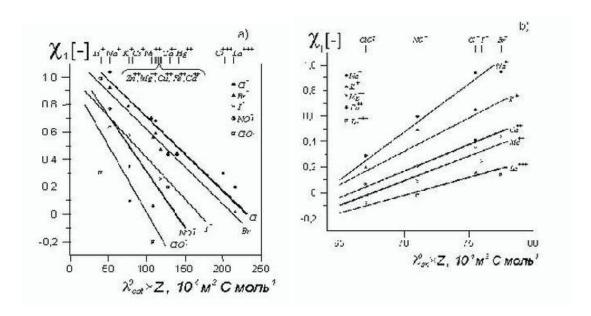


Рис. 18. Зависимость параметра Флори-Хаггинса с 1 для системы ацетат целлюлозы — соли металлов от эквивалентной ионной проводимости катиона (а) и аниона (b) соли в водном растворе при бесконечном разбавлении.

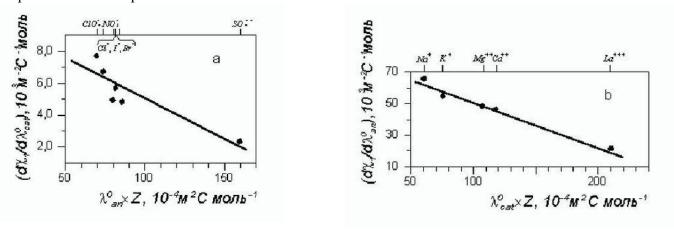


Рис. 19. Зависимость производной параметра Флори-Хаггинса с 1 по ионной проводимости катиона от ионной проводимости аниона (а) и производной параметра с 1 по ионной проводимости аниона от ионной проводимости катиона (b).

Представленные зависимости c(lo) связывают энергию взаимодействия одного полимера и различных солей с физико-химическим параметром одного из компонентов, в данном случае, с ионной проводимостью соли. Этот параметр является ключевым и должен определять механизм переноса соли в мембране.

# 2.2.5. Диффузионные характеристики и их связь с эквивалентной ионной проводимостью

В диализных мембранах имеются достаточно крупные поры.

Проанализируем эти положения в рамках модели гетерогенной дефектной мембраны. Согласно предложенной модели, диффузионный слой диализной мембраны состоит из плотной и пористой частей. Доля площади поверхности плотной части равна f, и доля площади пор равна (1–f). Коэффициенты диффузии соли в плотной и пористой частях мембраны равны Dd и Dp соответственно.

Схема распределения диализных потоков через мембрану представлена на рис.17. Суммарный поток растворенного вещества Jsdчерез плотную часть мембраны складывается из

следующих потоков: потока за счет диффузии (JsD), в соответствии с градиентом концентрации соли через плотную часть мембраны; потока Jsw за счет конвективного переноса с положительным осмотическим потоком воды (Jw) (Jw<0, Jsw<0). И, кроме того, имеется поток растворенного вещества через поры мембраны (Jsp), вызванный градиентом концентрации через поры. Так, общий солевой поток Js через мембрану равен сумме потоков через плотную часть мембраны и через поры.

Проанализируем отдельно потоки через плотную и пористую части мембраны.

Плотная часть мембраны

а. Поток воды

Поток воды Jw через мембрану не зависит от содержания воды в мембране и линейно возрастает с концентрацией соли в питающем растворе со:

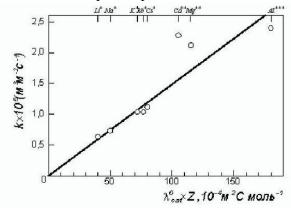


Рис. 20. Зависимость коэффициента К от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора.

Как показано на рис. 20, наблюдается линейная зависимость константы пропорциональности К от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора lo.

#### б. Коэффициент диффузии соли через плотную часть мембраны

Коэффициент диффузии соли через плотную часть мембраны (Dd) не зависит от концентрации соли в питающем растворе и от содержания воды в мембране (W) (см. рис. 21). Как показано на рис. 22, наблюдается линейная зависимость коэффициента Dd от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора lo, и для lo = 0, Dd = 0. Эти зависимости позволяют заключить, что фиксированный отрицательный заряд на мембране определяет потоки, проникающие через плотную часть мембраны.

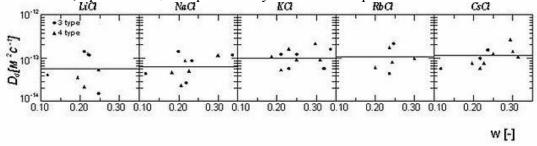


Рис. 21. Зависимость коэффициента диффузии соли через плотную часть мембраны от содержания воды в мембране.

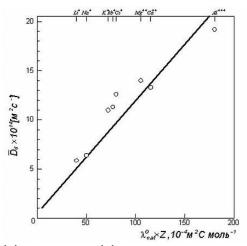


Рис. 22. Зависимость коэффициента диффузии соли через плотную часть мембраны от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора

### Пористая часть мембраны

Коэффициент диффузии соли через пористую часть мембраны Dp не зависит от концентрации соли в питающем растворе, но возрастает с увеличением содержания воды W (то есть с увеличением среднего радиуса пор в мембране) – см. рис. 23.

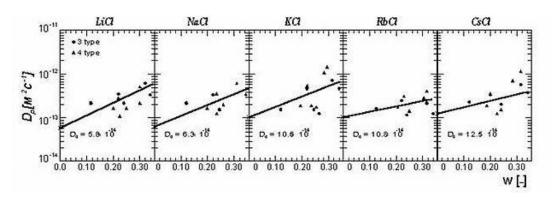


Рис. 23.

Зависимость коэффициентов диффузии соли в поре от содержанияводы в мембране

Зависимость Dp(W) может быть описана эмпирическим выражением:

 $D_p = D_d \exp yW$  где Dp- коэффициент диффузии соли в поре, Dd- коэффициент диффузии соли в плотной части мембраны; W- содержание воды в мембране.

Параметр g зависит от эффективного радиуса катиона соли в водном растворе (см. рис. 24) Однако, известно, что эффективный радиус катиона в водном растворе, Ref, зависит от валентности катиона V, подвижности катиона для бесконечно разбавленного раствора uo (которая пропорциональна эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора lo).

Поэтому неудивительно, что наблюдается зависимость параметра g и от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора lo, g монотонно убывает с увеличением lo см. рис. 2

$$R_{ef}$$
 = 0,0243V/u  $^{\circ}$ 

Поэтому неудивительно, что наблюдается зависимость параметра g и от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора lo, g монотонно убывает с увеличением lo см. рис. 24

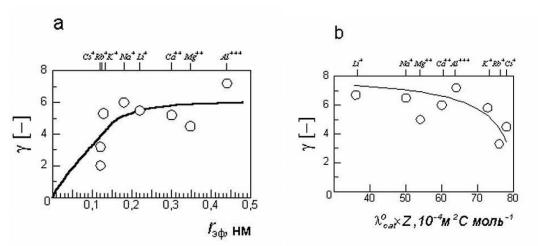


Рис. 24.Зависимость параметра g от эффективного радиуса катиона соли в водном растворе (a) и от эквивалентной ионной проводимости катиона соли для бесконечно разбавленного раствора (b)

Зависимость коэффициента диффузии соли в поре Dp от эквивалентной ионной проводимости lo имеет максимум – см. рис. 25.

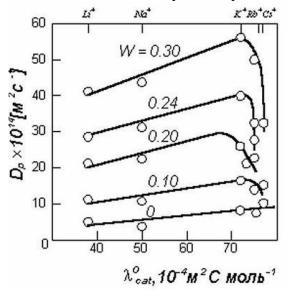


Рис. 25. Зависимость коэффициента диффузии соли в пореот эквивалентной ионной проводимости катиона солидля бесконечно разбавленного раствора

Такой характер зависимость может быть результатом двух противоположно действующих зависящих от lo величин, которые определяют Dp (см. уравнение (52), коэффициент диффузии в плотной части мембраны Dd линейно возрастает с увеличением lo (см. рис. 22); параметр g монотонно убывает с увеличением lo (см. рис. 24)).

Видимо, экстремум появляется за счет потока соли, проникающего через пористую часть мембраны. Коэффициент диффузии соли в поре, а также и общий поток соли через мембрану возрастают в последовательности K+>Rb+>Na+>Li+>Cs+ (см. рис. 25).

# 3. Доннановский диализ

Выражение «Доннановский диализ» обычно отражает диализ растворов электролитов на ионообменных мембранах. Однако это выражение может быть распространено на все случаи, где Доннановское равновесие имеет значительное влияние. Доннановское равновесие может

присутствовать даже на нейтральных мембранах, если, они селективны в отношении одного из ионов, присутствующих в растворе.

В Доннановском диализе межионное взаимодействие играет важную роль, и на границе мембрана — раствор поддерживается Доннановское равновесие.

#### 3.1 Эффект Доннана

Когда мембрана ионоселективна, а раствор содержит несколько типов свободных ионов, то происходит неэквивалентное распределение ионов в порах мембраны. Следовательно, должна появиться величина, определяемая разностью осмотического и электрического потенциалов, называемая «потенциалом Доннана», или мембранным потенциалом. Полученные Доннаном результаты согласовались с простой теорией идеальных растворов.

Эффект Доннана обычно наблюдается в двух случаях: для растворов сильных электролитов и для коллоидных систем. Как правило, коллоидные частицы электролитов слишком велики, чтобы проникнуть через мембрану, поэтому она действует как ионоселективная, пропуская только небольшие (обычные) ионы.

Итак, представим себе следующую систему. Водный раствор NaCl разделен мембраной на две секции, как это показано на рис.26. Мембрана проницаема как для ионов Na+, так и для ионов Cl-. В одну из секций добавим немного натриевой соли NaX, полностью диссоциирующей на ионы Na+ и X-

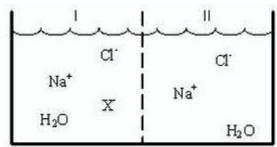


Рис.26. Диаграмма равновесия Доннана

Общий ион Na+ и ион Cl- будут проходить через мембрану на другую сторону до тех пор, пока не восстановится равновесие, хотя добавленный ион X-, для которого мембрана непроницаема, останется в прежней секции.

Условия термодинамического равновесия требуют, чтобы активности любого диффундирующего компонента были равны с обеих сторон мембраны:

$$\gamma_{H_{1}O}^{I} = \gamma_{H_{1}O}^{II}$$

$$\gamma_{N_{2}CI}^{I} = \gamma_{N_{2}CI}^{II} = \gamma_{N_{2}+}^{I} + \gamma_{CI-}^{I} = \gamma_{N_{2}+}^{II} + \gamma_{CI-}^{II}$$

Полагая, что раствор идеальный, заменим активности на концентрации:

$$C_{Nb^+}^I + C_{CI^-}^I = C_{Nb^+}^{II} + C_{CI^-}^{II}$$

Условие термодинамического равновесия можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{C_{N\!\alpha^+}^I}{C_{N\!\alpha^+}^{II}}\right)^{1\!\!/\!Z_{\mathrm{N}\!\alpha^+}} = \left(\frac{C_{C\!I}^I}{C_{C\!I}^{II}}\right)^{1\!\!/\!Z_{\mathrm{C}\!I}}$$

где Z<sub>Na</sub>+ = Z<sub>CI</sub>- = 1 – валентности ионов Na+ и Cl-.

Условие электронейтральности требует также, чтобы  $C_{N_0^+}^I = C_{II^-}^I + C_{II^-}^I - C_{N_0^+}^{II} = C_{II^-}^{II}$ 

Решая совместно эти уравнения получаем:

$$\frac{C_{Na^{+}}^{I}}{C_{Na^{+}}^{II}} = \frac{C_{CI}^{II}}{C_{CI}^{I}} = \frac{C_{CI}^{I} - C_{X}^{I}}{C_{CI}^{II}}$$

$$C_{CI}^{II} = \frac{C_{CI}^{I} - C_{X}^{I}}{C_{CI}^{II}}$$

$$\left(\mathbf{C}_{\mathrm{II}}^{\mathrm{CL}}\right)_{3} = \left(\mathbf{C}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{CL}}\right)_{3} + \mathbf{C}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{CL}} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{A}}$$

$$\left(rac{C_{NaCl}^{II}}{C_{NaCl}^{I}}
ight)^{2}=1+rac{C_{NaX}^{I}}{C_{NaCl}^{I}}$$
 - уравнение носит название соотношение Доннана

Из этого уравнения видно, что неэквивалентное распределение диффундирующей соли достигается в равновесных условиях.

Соотношение концентраций NaCl в двух секциях всегда больше единицы, поскольку величины концентраций не могут принимать отрицательные значения.

## 3.2 Доннановский диализ для нейтральных мембран

Предположим, что два разбавленных раствора, обозначенных как I и II, разделены нейтральной мембраной. Оба раствора состоят из двух катионов, 1 и 2, общего аниона У и общего, растворителя В. Ионный размер катиона 2 настолько велик, что его проницание крайне мало по сравнению с проницанием катиона 1 и аниона У. Концентрация катиона 2 в растворе I гораздо больше, чем в растворе II. Таким образом, катион 2 будет диализироваться, а катион 1—диффундировать через мембрану из раствора I в раствор II. Проницаемость катиона 1 сильно зависит от электрического потенциала, создаваемого слабо проникающим катионом 2. С другой стороны, диффузия катиона 2 еще более ухудшается в присутствии подвижного иона 1. Поэтому не исключен случай «перекачивания» катиона 1 под действием электрического потенциала из менее концентрированного раствора в более концентрированный, как это иллюстрирует следующее уравнение:

$$\left(\frac{C_1^I}{C_1^{II}}\right)^{\frac{1}{Z_1}} = \left(\frac{C_{\gamma}^I}{C_{\gamma}^{II}}\right)^{\frac{1}{Z_{\gamma}}} = const$$

где t' и  $G_{\text{мол}} = G_{\text{гор}} \cdot \frac{c \cdot (t_1 - t_2)}{c \cdot (t'' - t')}$  соответственно концентрации катиона1 в растворе I и II;  $C_{\text{у}}^{I}$  соответственно концентрации аниона Y в растворе I и II; Z1 и ZY — валентности катиона 1 и аниона Y, соответственно.

При диализе такого раствора ионный поток Ј1 катиона 1 определяется по уравнениям:

$$J_{1} = -\frac{\overline{D}_{1}}{\delta} \cdot \frac{\overline{D}_{y} (Z_{1} - Z_{y})}{(\overline{D}_{1} Z_{1} - \overline{D}_{y} Z_{y})} (\overline{C}_{1}^{I} - \overline{C}_{1}^{II})$$

где  $\mathcal{Q}_{\mathit{мушx}} = \mathcal{A} \cdot (i_1 - i_2)$  - соответственно концентрации катиона 1 в мембране со стороны раствора II;  $\overline{\mathcal{D}}_{_{\! 1}}$  ,  $\overline{\mathcal{D}}_{_{\! y}}$  - соответственно коэффициенты диффузии катиона 1 и аниона 2 в материале мембраны; d - толщина мембраны.

$$\frac{\overline{C}_{1}^{i}}{C_{1}^{i}} = \left(\frac{Z_{1}C_{1}^{i} + Z_{2}C_{2}^{i}}{\mathbf{Z}_{1}\overline{C}_{1}^{i}}\right)^{\frac{Z_{1}}{|Z_{\gamma}|}} \left(\frac{\mathbf{y}_{1}}{\overline{\mathbf{y}}_{1}}\right) \left(\frac{\mathbf{y}_{\gamma}}{\overline{\mathbf{y}}_{\gamma}}\right)^{\frac{Z_{1}}{|Z_{\gamma}|}}$$

где үт үү – коэффициенты активности, которые учитывают набухание мембраны.

Поток Ј2 катиона 2 может аппроксимироваться уравнением Фика:

$$j_2 = \frac{\mathbf{\Lambda}_2'}{\delta} \left( C_2^I - C_2^{II} \right)$$

Поток растворителя определяется по следующему уравнению:

$$j_B = \frac{\mathbf{\Lambda}_B}{\mathbf{\delta}} \cdot (\mathbf{\Delta} p - \mathbf{\Delta} \boldsymbol{\pi})$$

Как следует из этих уравнений, эффективность такого диализа увеличивается с ростом электрохимической валентности макромолекулярного иона 2 и степени проницаемости мембраны. Но эффективность уменьшают положительный осмотический поток и протечка через мембрану макромолекулярного иона.

#### 3.3Доннановский диализ для заряженных мембран

Этот особый тип диализа по сути дела является непрерывным ионообменным процессом. При диализе ионы одного раствора непрерывно обмениваются на другие ионы того же знака в другом растворе, отделенном от первого ионообменной мембраной. В таком диализе электрический потенциал создается различием концентраций ионов, проходящих через мембрану. При определенных условиях потенциал значительно влияет на скорость проницания других ионов. Возможно даже «перекачивание» других ионов из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

Это явление было популярным объектом исследования среди физико-химиков и биологов, пока Доннан не сформулировал впервые пятьдесят лет назад хорошо известный теперь термодинамический принцип. Доннановский диализ может применятся для следующих целей:

удаление 137Cs и ртути из разбавленных сточных вод;

удаление 90Sr из разбавленных растворов с добавлением комплексообразователя;

концентрирование урана из разбавленных технологических растворов;

умягчение воды (удаление солей кальция и магния);

регулирование величины рН;.

удаление цинка из сбросных вод текстильной промышленности;

выделение никеля, кадмия и хрома из стоков гальванических производств;

разделение серебра и меди в присутствии комплексообразова-. теля;

очистка промышленных сточных вод и сточных вод горнорудного производства от таких загрязнителей, как ртуть, кадмий, медь, свинец.

Диализ наиболее применим для удаления или выделения ионов металлов путем их обмена на ион водорода. Ион металла переходит через катионообменную мембрану из исходного раствора в поток диффузата, а ион водорода кислоты переносится в противоположном направлении. Таким образом, за счет ионов водорода исходный поток должен освободиться от ионов металла. Скорость ионного обмена может быть увеличена добавлением в очищающий поток комплексообразователя, который может образовывать комплекс с ионом металла. Однако мы будем рассматривать тот случай, когда ионы металла удаляются из раствора с помощью кислоты без добавления комплексообразующего агента.

#### Минимальное количество кислоты

Когда два разбавленных потока, разделенных идеальной катионообменной мембраной, находятся в термодинамическом равновесии, то равновесное распределение двух ионов по обе стороны мембраны описывается уравнением:

$$\left(\frac{a_1^I}{a_1^{II}}\right)^{\frac{1}{Z_1}} = \left(\frac{a_2^I}{a_2^{II}}\right)^{\frac{1}{Z_1}} = const$$

Предположим, что в начальном состоянии исходный поток содержит только ионы металла, а очищающий поток — только кислоту. Тогда минимальное количество кислоты, требуемое для обеспечения заданной степени выделения иона метала:

$$f = \frac{W_{1E}}{W_{1F}} = \frac{q_E C_{1E}}{q_F C_{1F}}$$

может быть выражено сочетанием уравнения обобщенного материального баланса и уравнения (66) с условиями электронейтральности:

$$\frac{W_{2S}}{W_{1F}} = \frac{f}{\beta} \left[ \left( \frac{f}{1-f} \right)^{\beta} \left( \frac{q_S}{q_F} \right)^{1-\beta} + 1 \right]$$

Здесь индексы S, F, E относятся соответственно к очищающему, исходному потоку и потоку диффузата (экстракта), индексы 1 и 2— к иону металла и иону водорода; W и q — скорости соответственно мольного потока растворенного вещества и общего потока;  $\beta$  — соотношение электрохимических валентностей ( $\beta$ =Z2/Z1). В этом выражении предполагается, что мембрана идеальная, поэтому отсутствуют протечки коиона (аниона) и нет осмотического потока.

Как видно из уравнения , минимальное количество кислоты не зависит от отношения qS/qF — скорости, исходного потока к скорости очищающего потока при условии, что отношение электрохимических валентностей  $\beta$ =Z2/Z1 постоянно. Однако минимальное ее количество для иона поливалентного металла ( $\beta$ <1) увеличивается с ростом отношения qS/qF. Другими словами, максимально достижимая степень выделения иона поливалентного металла для данного количества кислоты в растворе уменьшается с ростом отношения qS/qF. Следовательно, для выделения иона поливалентного металла нужно использовать очень малую величину qS/qF. Когда исходный поток течет слишком быстро, а очищающий поток — слишком медленно, то поток диффузата насыщается ионами металла, что приводит к уменьшению степени его выделения.

На практике термодинамическое равновесие для ограниченной мембранной площади достичь трудно. Поэтому реальное количество кислоты должно быть больше расчетного, что вызвано протечками коиона, наличием осмотического потока, концентрационной поляризации и обратной диффузии.

#### Ионный и осмотический потоки

В ионообменном диализе перенос количества J1 ионов металла выражается следующими уравнениями в выражениях концентрации ионов в мембранной фазе:

При 
$$Z_1 \neq Z_2$$
 и  $Z_1 \overline{D}$   $= \overline{C_1} \alpha (1 - \beta)$   $= \overline{C_1} \alpha (1 - \alpha \beta)$   $= \overline{C_1} \alpha (1 -$ 

Интересен тот факт, что величина потока  $J_1$  при  $Z_1$ = $\overline{D_2}$  получается той же самой, что и при асимптотическом решении для  $J_1$ , когда концентрация противоиона в мембранной фазе очень мала. Соотношение между концентрациями в растворе и в мембране с обеих ее поверхностей подчиняется Доннановскому равновесия в следующем виде:

$$\frac{\overline{C_1^i}}{C_1^i} = \left(\frac{\overline{C}_R - Z_1 \overline{C_1^i}}{\mathbf{Z}_2 C_2}\right)^{1/\beta} \left(\frac{\mathbf{y}_1}{\overline{\mathbf{y}}_1}\right) \left(\frac{\overline{\mathbf{y}}_2}{\mathbf{y}_2}\right)^{1/\beta}, \; i=1,11$$

Подставляя граничные условия этого уравнения в уравнения , получим выражение в единицах концентраций в фазах растворов. Количественное выражение переноса J2 ионов водорода можно получить с учетом закона сохранения заряда:

$$Z_1J_1 + Z_2J_2 = 0$$

 $Z_1 J_1 + Z_2 J_2 = {\bf 0}$  Протечки коиона (аниона) можно аппроксимировать уравнением Фика:

$$j_{\gamma} = \frac{\overline{D}_{1} K_{\gamma}}{\delta} (C_{\gamma}^{I} - C_{\gamma}^{II})$$

Если в диализе используется избыточное количество кислоты, то должно удовлетворяться следующее условие:

$$\frac{D_2}{D_1} > 1 >> \frac{\mathbf{Z}_1^2 \overline{C}_1}{\mathbf{Z}_2^2 \overline{C}_2}$$

или в выражениях концентрации растворов:

$$\frac{C_1}{C_1 + C_2}$$
 <<1, если  $\mathbf{Z}_1 = Z_2 = 1$ 

$$rac{\mathbf{8}\overline{C}_{R}C_{1}}{C_{1}^{2}}$$
 << 1, ecim  $\mathbf{Z}_{1}=\mathbf{2}$ ,  $Z_{2}=\mathbf{1}$ 

Уравнение 
$$J_1 = \frac{\overline{C}_1 \boldsymbol{\alpha} (\mathbf{1} - \boldsymbol{\beta})}{\boldsymbol{\delta} (\mathbf{1} - \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta})} \left[ \left( \overline{C}_1^{I} - \overline{C}_1^{II} \right) + \frac{\overline{C}_R \boldsymbol{\beta} (\mathbf{1} - \boldsymbol{\alpha})}{Z_1 (\mathbf{1} - \boldsymbol{\beta}) (\mathbf{1} - \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta})} \ln \left( \frac{\overline{C}_1^{I} + \frac{\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta} \overline{C}_R}{Z_1 (\mathbf{1} - \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta})}}{\overline{C}_1^{II} + \frac{\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta} \overline{C}_R}{Z_1 (\mathbf{1} - \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\beta})}} \right) \right]$$

 $J_{1} = \frac{\overline{D}_{1}}{\delta} \left( \frac{\alpha \overline{C}_{R}}{Z_{1} (1 - \alpha)} \right) \ln \left( \frac{\overline{C}_{1}^{I} + \frac{\alpha C_{R}}{Z_{1} (1 - \alpha)}}{\overline{C}_{1}^{II} + \frac{\alpha \overline{C}_{R}}{Z_{1} (1 - \alpha)}} \right)$ 

может быть аппроксимировано уравнением  $J_1 = \frac{D_1}{\mathcal{F}} \Big( \overline{C}_1^{\ I} - \overline{C}_1^{\ II} \Big)$ 

 $\frac{\overline{C}_{1}^{i}}{C_{1}^{i}} = \left(\frac{\overline{C}_{R} - Z_{1}\overline{C}_{1}^{i}}{Z_{2}C_{2}}\right)^{1/\beta} \left(\frac{\gamma_{1}}{\bar{\nu}_{1}}\right) \left(\frac{\bar{\gamma}_{2}}{\bar{\nu}_{2}}\right)^{1/\beta}$ 

$$\left| \mathcal{C}_{p} \left( \mathcal{C}_{o}, x \right) \right|_{t + \Delta t} - \mathcal{C}_{p} \left( \mathcal{C}_{o}, x \right) \right|_{t} \left| \mathbf{0} - \phi \right) \Delta x = \left[ \mathcal{J}_{Sp} \left( \mathcal{C}_{o}, x + \Delta x \right) - \mathcal{J}_{Sp} \left( \mathcal{C}_{o}, x \right) \right] \Delta t$$
 в уравнение

•

получим: 
$$\begin{aligned} \text{При Z}_1 = & Z_2 = 1 \\ & J_1 = \frac{\overline{D_1} K_{12} \overline{C}_R}{\pmb{\delta}} \left( \frac{C_1^I}{C_I^I} \right) \boxed{\pmb{1} - \left( \frac{C_1^{II}}{C_1^I} \right) \left( \frac{C_I^I}{C_I^{II}} \right)} \end{aligned}$$
 
$$K_{12} = \left( \frac{\pmb{\gamma}_1}{\overline{\pmb{\gamma}}_1} \right) \left( \frac{\overline{\pmb{\gamma}}_2}{\pmb{\gamma}_2} \right)$$
 
$$C_T = C_1 + K_{12} C_2$$

при Z1=2, Z2= 1

$$K_{12} = \left(\frac{\mathbf{y}_1}{\overline{\mathbf{y}}_1}\right) \left(\frac{\overline{\mathbf{y}}_2}{\mathbf{y}_2}\right)^2 \qquad \qquad J_1 = \left(\frac{\overline{D}_1 K_{12} \overline{C}_{\mathbf{z}}^2}{\mathbf{\delta}}\right) \left(\frac{C_1^I}{\left(C_2^I\right)^2}\right) \left[\mathbf{1} - \left(\frac{C_1^H}{C_1^I}\right) \left(\frac{C_2^I}{C_2^H}\right)^2\right]$$

Для преобразования уравнения

было использовано разложение в ряд Тейлора в

отношении небольшой величины  $\frac{\mathbf{8}\overline{C}_{\scriptscriptstyle{R}}C_{\scriptscriptstyle{1}}}{C_{\scriptscriptstyle{1}}^2}$ 

Таким образом, в присутствии избыточного количества кислотыэлектрический потенциал, обусловленный распределением концентрации иона водорода, усиливает движущую силу для переноса иона металла, но незначительно влияет на его подвижность. Скорость ионного обмена в первую очередь зависит от коэффициента диффузии иона металла в мембранной фазе, и почти независима от подвижности водородного иона.

В разбавленных растворах, где ионные образцы эффективно проявляют свои идеальные электрохимические свойства, коэффициент распределения К12 обычно близок к единице. Тогда величина СТ приблизительно равна общей концентрации катиона в растворе,

где 
$$Z1 = Z2$$
.

При избытке кислоты в очищающем растворе поток растворителя в основном обусловлен градиентом осмотического давления. В этом случае растворитель проницает через мембрану из исходного раствора (диализата) в очищающий (диффузат) поток и таким образом разбавляет последний.

#### 4. Расчет диализатора

При технологическом расчете диализатора, как и любого мембранного аппарата, в первую очередь необходимо рассчитать площадь поверхности мембраны. Ввиду особенностей процесса диализа (в отличие от всех остальных мембранных аппаратов, диализатор имеет два входа и два выхода), возможна два варианта организации потоков: прямоток и противоток.

Вывод будет проводиться на примере аппарата с полыми волокнами, где диализат подается в межволоконное пространство, а разделяемый раствор – внутрь волокон. Таким образом, перенос осуществляется изнутри волокон наружу.

#### Расчет противоточного диализатора

Рассмотрим противоточный диализатор. Схема процесса представлена ни рис.29

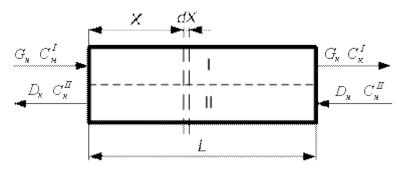


рис. 29 Схема процесса. Противоток

Запишем материальный баланс для диализатора:

$$G_{\mathbf{x}} \cdot C_{\mathbf{x}}^{I} + D_{\mathbf{x}} \cdot C_{\mathbf{x}}^{II} = G_{\mathbf{x}} \cdot C_{\mathbf{x}}^{I} + D_{\mathbf{x}} \cdot C_{\mathbf{x}}^{II}$$

или, с учетом сделанных допущений:  $G \cdot C_{\kappa}^{I} = G \cdot C_{\kappa}^{I} + D \cdot C_{\kappa}^{II}$ 

Рассмотрим произвольное сечение на расстоянии X от входа разделяемого раствора в диализатор (рис. 30).

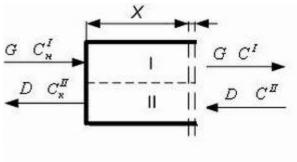


рис. 30. Произвольное сечение диализатора

Количество отделяемого компонента, который переносится через бесконечно малый участок мембраны dx, определяется следующим соотношением:

$$d\left(G\cdot C^{I}\right) = -J \cdot dF$$

оскольку перенос осуществляется изнутри волокна наружу, можем считать, что поверхность мембран складывается из внутренних поверхностей волокон.

Из этого следует, что

$$dF = \pi \cdot d_{ex} \cdot n \cdot dx$$

С учетом этого выражения, прошлое соотношение) можно представить следующим образом:

$$\frac{d\left(G\cdot C^{I}\right)}{dx} = -\boldsymbol{\pi}\cdot d_{ex}\cdot n\cdot J$$

или, с учетом сделанных допущений:  $G \cdot dC^I = - \pi \cdot d_{ex} \cdot n \cdot J \cdot dx$ 

Поток отделяемого вещества через мембрану можно выразить следующим образом:

$$J = \frac{\Lambda}{\delta} \left( C^I - C^{II} \right)$$

Подставляя это выражение в предыдущее, получаем: 
$$-\frac{G \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot dC^I}{\boldsymbol{\Lambda} \big( C^I - C^{II} \big)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{\boldsymbol{\epsilon} \boldsymbol{\kappa}} \cdot n \cdot d\boldsymbol{x}$$

Составим уравнение материального баланса для рассматриваемого сечения  $G\cdot C_{_{_{\it X}}}^{^{1}}+D\cdot C_{_{_{\it X}}}^{^{11}}=G\cdot C_{_{\it X}}^{^{1}}+D\cdot C_{_{_{\it X}}}^{^{11}}$ 

$$G \cdot C_{\mathbf{y}}^{2} + D \cdot C^{11} = G \cdot C^{2} + D \cdot C_{\mathbf{y}}^{2}$$

Из уравнения выразим СІІ: 
$$C^{II} = \frac{G \cdot C^{I} + D \cdot C_{x}^{II} - G \cdot C_{x}^{I}}{D} \quad \text{Подставляем найденное СІІ в уравнение} \quad -\frac{G \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot dC^{I}}{\boldsymbol{\Lambda} \big( C^{I} - C^{II} \big)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{ex} \cdot n \cdot dx$$
 Получем:

$$\frac{G \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot dC^{I}}{\boldsymbol{\Lambda} \left( -C^{I} + \frac{G \cdot C^{I} + D \cdot C_{x}^{II} - G \cdot C_{x}^{I}}{D} \right)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{ex} \cdot n \cdot dx$$

$$\frac{\overrightarrow{G} \cdot \boldsymbol{\delta}}{\mathbf{\Lambda}} \cdot \frac{\overrightarrow{dC}^{I}}{\left( -C^{I} + \frac{D \cdot C_{\kappa}^{II} - G \cdot C_{\kappa}^{I}}{D} + \frac{G \cdot C^{I}}{D} \right)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{\kappa \kappa} \cdot n \cdot dx$$

$$\frac{G \cdot \delta}{\Lambda} \cdot \frac{dC^{I}}{\left(-C^{I} + \frac{D \cdot C_{\kappa}^{II} - G \cdot C_{\kappa}^{I}}{D} + \frac{G \cdot C^{I}}{D}\right)} = \pi \cdot d_{\kappa \kappa} \cdot n \cdot dx$$

$$\frac{G \cdot \delta}{\Lambda} \cdot \frac{dC^{I}}{\left(-\left(C^{I} - \frac{G \cdot C^{I}}{D}\right) + \frac{D \cdot C_{\kappa}^{II} - G \cdot C_{\kappa}^{I}}{D}\right)} = \pi \cdot d_{\kappa\kappa} \cdot n \cdot d\kappa$$

$$\frac{G \cdot \boldsymbol{\delta}}{\mathbf{\Lambda}} \cdot \frac{dC^I}{\left( -C^I + \frac{D \cdot C_{\mathbf{x}}^{II} - G \cdot C_{\mathbf{x}}^I}{D \left( 1 - \frac{G}{D} \right)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{G}{D} \right)}{\left( 1 - \frac{G}{D} \right)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{\mathbf{ex}} \cdot n \cdot dx$$

$$\frac{G \cdot \boldsymbol{\delta}}{\mathbf{\Lambda} \cdot \left( 1 - \frac{G}{D} \right)} \cdot \int_{C_{\mathbf{x}}^{II}}^{C_{\mathbf{x}}^I} \frac{dC^I}{\left( -C^I + \frac{D \cdot C_{\mathbf{x}}^{II} - G \cdot C_{\mathbf{x}}^I}{D - G} \right)} = \boldsymbol{\pi} \cdot d_{\mathbf{ex}} \cdot n \cdot \int_{0}^{L} dx$$

$$\frac{G \cdot \delta}{\mathbf{\Lambda} \cdot \left(1 - \frac{G}{D}\right)} \cdot \ln \frac{C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{I}} - \frac{D \cdot C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{I}} - G_{\mathbf{k}} \cdot C^{\mathbf{I}}}{D - G}}{C_{\mathbf{k}}^{\prime} - \frac{D \cdot C_{\mathbf{k}}^{\mathbf{I}} - G_{\mathbf{k}} \cdot C^{\mathbf{I}}}{D - G}} = \underbrace{\boldsymbol{\pi} \cdot d_{\mathbf{e}\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{n} \cdot L}_{F}$$

Итак, мы получили формулу для расчета необходимой поверхности мембраны для половолоконных диализаторов для случая

$$F = \frac{G \cdot \delta}{\Lambda} \cdot \ln \frac{C_{\kappa}^{I} - \frac{D \cdot C_{\kappa}^{II} - G \cdot C_{\kappa}^{I}}{D + G}}{C_{\kappa}' - \frac{D \cdot C_{\kappa}^{II} - G \cdot C_{\kappa}^{I}}{D + G}}$$

#### 5. Применение диализа

Диализ может применяться в тех случаях, когда разделяемая среда чувствительна к воздействию давления, электрического поля, повышенной температуры. В этих случаях диализ является зачастую единственно возможным способом разделения или очистки. Поэтому основной областью применения диализа являются внепочечные методы очистки крови, в частности гемодиализ и перитонеальный диализ. Очевидно, что в этих случаях никакие другие мембранные методы применить невозможно, поскольку очищаемая среда – кровь – крайне чувствительна к различным воздействиям.

Кроме того, диализ применяется в пивоварении, в частности в производстве безалкогольного пива. Доннановский диализ может применятся для умягчения воды.

#### 5.1 Гемодиализ

Человеческой почке присущ ряд важных функций: выделение отработанных продуктов из крови, таких как мочевина, креатинин, мочевая кислота и др.; регулирование водного и электролитного баланса; поддержание кислотно-щелочного равновесия; регулирование кровяного давления и образование красных кровяных клеток. Первые три функции могут быть достаточно полно воспроизведены искусственной почкой. Такая почка состоит из гемодиализатора и вспомогательного оборудования.

Гемодиализатор — это аппарат, содержащий мембраны для диализа крови. Здесь идет одноступенчатый процесс, в то время как в натуральной почке наблюдается двухступенчатый процесс для удаления отработанных продуктов и поддержания баланса по электролитам и воде.

В натуральной почке первой ступенью регулирования состава крови является ультрафильтрация через свитые клубок капилляры (гломеруллярные капилляры). Гломеруллярный фильтрат содержит практически столько же составляющих веществ небольшой молекулярной массы, но менее концентрирован по веществам большей молекулярной массы, чем концентрация этих же веществ в плазме. Громадное количество воды (180 литров в сутки) и растворенных веществ фильтруется через нефроны обоих почек, хотя только около 1,5 л мочи в сутки выводится из организма. Поэтому большинство веществ (более 99% воды, глюкозы, аминокислот и ионов, которые фильтруются в нефронах) должно быть возвращено в кровь; с другой стороны, в кровь с фильтратом возвращается только 40% мочевины.

В искусственной почке удаление отходов достигается гемодиализом, который заключается в диализе крови через полупроницаемую мембрану в диализную жидкость, традиционно называемую диализатом. Схема процесса представлена рис. 31. Как видно из рисунка, кровь забирается у пациента, направляется в гемодиализатор, где происходит очистка крови от вредных метаболитов. Очищенная кровь возвращается пациенту. В качестве диализата обычно используют физиологический раствор.

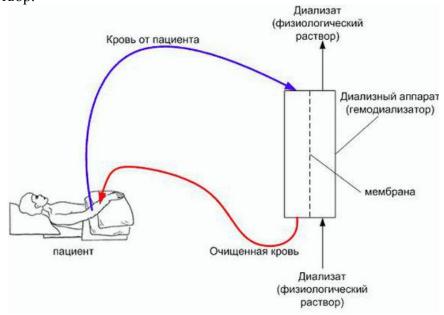


рис. 31. принципиальная схема процедуры гемодиализа

При разработке искусственной почки главное значение придается созданию новой мембраны, которая бы селективно выделяла из крови отработанные вещества. Также крайне важно конструктивное оформление процесса. Необходимо решить следующие вопросы. Как можно

улучшить эффективность работы гемодиализатора при уменьшении застаивания и турбулизации потока крови? Как увеличить площадь диализа, сохраняя общий объем диализного аппарата минимальным? Желательно, чтобы аппарат обеспечивал минимальное повреждение крови, высокую производительность, возможность многократного использования, простоту стерилизации перед использованием, чтобы создавать условия, препятствующие образованию тромбов. Сейчас практически во всех случаях применяются половолоконные гемодиализаторы.

Открытие гепарина как антикоагулянта послужило средством для широкого применения аппаратов искусственной почки. Таким же важным было создание модифицированных регенерированных целлюлозных мембран. Еще одним важным фактором, ускорившим широкое применение искусственной почки, оказалось создание пластмассовых трубок — ответвлений, соединяющих пациента с диализатором. Это устройство сделало возможным многократный диализ без хирургического вмешательства при каждом сеансе диализа.

#### 5.1.1Основные понятия, термины и определения

Процесс гемодиализа – достаточно специфичен, потому что он имеет дело с биологическими средами (кровь, лимфа). Поэтому в гемодиализе часто используются специфические термины и определения, характерные для медицины. Их желательно знать и понимать, так как они часто встречаются в литературе, посвященной гемодиализу. Ниже представлены наиболее часто встречающиеся в литературе понятия.

Физиологическая среда – кровь, лимфа, кровезаменители.

Регулируемая/регулирующая среда – очищаемая/очищающая среда.

Физиологический объект – организм человека.

Экстракорпоральный контур – контур вне тела человека.

Перфузия – течение (перемещение) среды.

Перфузат – физиологическая среда.

Клиренс – это объем крови или плазмы, полностью очищаемой от данного метаболита за единицу времени.

#### 5.1.2 Мембраны для гемодиализа

При разработке искусственной почки главное значение придается созданию новой мембраны, которая бы селективно выделяла из крови отработанные вещества. К гемодиализным мембранам предъявляются следующие требования. Во-первых, мембраны для гемодиализа должны обеспечивать высокий клиренс (т.е. высокую степень очистки) и высокую проницаемость; это позволит снизить продолжительность сеанса гемодиализа и повысить качество очистки. Во-вторых, важным параметром гемодиализных мембран, ввиду специфики их использования, является биосовместимость. Биосовместимость — отсутствие патологической реакции при контакте крови с биоматериалами экстракорпорального контура кровообращения и компонентами диализирующего раствора.

Эта характеристика является очень важной, поскольку высокая биосовместимость позволяет избежать большого количества побочных эффектов и осложнений, возникающих в процессе гемодиализа. Кроме того, важными требованиями к гемодиализным мембранам является их стоимость и способность к стерилизации. В случае гемодиализа стоимость мембран является крайне важным параметрам, поскольку необходимая частая их смена.

В настоящее время гемодиализных мембран много. Для практической работы важно знать гидравлическую проницаемость мембраны, так как ею обусловлен коэффициент ультрафильтрации гемодиализатора. По данному параметру мембраны подразделяют на:

- мембраны с нормальной проницаемостью (low-flux);
- мембраны с высокой проницаемостью (high-flux).

Кроме того мембраны для гемодиализа можно классифицировать по материалу, из которого изготовлены мембраны. По этой классификации мембраны, применяемые в гемодиализе, можно разделить на два класса см. (рис. 32): мембраны на основе целлюлозы и синтетические мембраны. Мембраны на основе целлюлозы — чаще всего гомогенные; синтетические мембраны - гетерогенные.

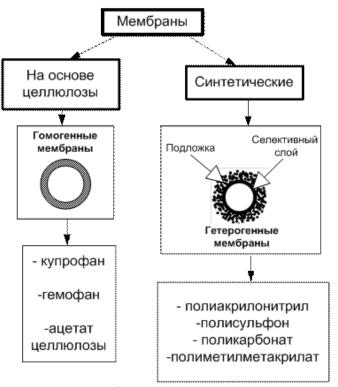


Рис.32. Классификация мембран для гемодиализа

Ниже представлены некоторые виды современных гемодиализных мембран, на примере которых можно проследить, как выполняются предъявляемые к мембранам требования.

Мембрана Diapes®

Примером синтетической мембраны может служить мембрана Diapes®. Она представляет собой композитную мембрану, имеющую в своем составе гидрофильную и гидрофобную части.

Мембрана Diapes® состоит из гидрофобного полиэфирсульфона и гидрофильного поливинилпиролидона. Это придает мембране хороший профиль биосовместимости с низким взаимодействием с компонентами крови. Структура мембраны Diapes® представляет собой комбинацию из трех слоев с различным размером пор и функциональностью, что позволяет применять мембрану в широком диапазоне требований ультрафильтрации и конвекции. Толщина мембраны Diapes® составляет около 30 микрон.

Одним из отличительных свойств мембраны Diapes® является высокая по сравнению с традиционными мембранами проницаемость для средних молекул, благодаря чему она обладает повышенными очищающими свойствами в отношении различных протеинов и связанных с протеинами токсинов.

Мембрана Hemophan®

HEMOPHAN® представляет собой первую диализную мембрану, изготовленную на основе целлюлозы, модифицированной путем замены некоторых гидроксильных групп диэтиламиноэтильными радикалами (DEAE). Положительно заряженные группы DEAE повышают градиент концентрации на мембране отрицательно заряженных фосфатов и увеличивают их клиренс. С одной стороны, мембрана HEMOPHAN® сохраняет хорошие механические свойства, характерные для целлюлозных мембран, а с другой - обеспечивает хорошую биосовместимость при взаимодействии с кровью, уменьшая побочные эффекты.

Мембрана SMC®

Биополимер SMC представляет собой синтетически модифицированную целлюлозу, в которой часть гиброфильных гидроксильных групп заменена гидрофобными бензильными. Это позволяет мембранам на основе SMC сочетать высокие очищающие свойства целлюлозных мембран с повышенной биосовместимостью синтетических.

Бензил-целлюлоза, благодаря сильным химическим связям и физическим свойствам, оказывается более стабильной, чем любая другая модифицированная целлюлоза. При этом полностью отсутствует риск выделения токсичных синтетических компонентов.

## 5.1.3 Аппарат «Искусственная почка»

Гемодиализ как метод лечения острой почечной недостаточности применяют с конца 40-х годов XX в. С начала 60-х годов наступила эра хронического гемодиализа. Аппарат "искусственная почка" предназначен для замещения основных функций почек при почечной недостаточности. Хотя "искусственная почка" не восстанавливает утраченных почечных функций и не излечивает больных, хронический гемодиализ на много лет продлевает жизнь и замедляет прогрессирование уремических поражений внутренних органов и систем.

«Искусственную почку» относят к сложной дорогостоящей медицинский технике, основанной на самых современных технологиях и научных достижениях. Она имеет электронную и гидравлическую части, различные модули и блоки. Индивидуальный аппарат может быть условно разделен на три составляющие:

- система подготовки и подачи диализирующего раствора;
- экстракорпоральный контур кровообращения;
- одноразовый диализатор.

К техническим задачам аппарата относятся:

- производство диализирующего раствора;
- управление ультрафильтрацией и удаление ультрафильтрата;
- перфузия крови.

На протяжении последних лет конструкция аппарата для гемодиализа претерпела существенные изменения: от многоместных машин, приготовлявших диализат с одинаковым составом для шести — восьми пациентов (Рис. 33), до полностью компьютеризированных индивидуальных мониторов, при производстве которых задействованы самые современные технологии (Рис. 34).

Рис. 33. Многоместный гемодиализный аппарат Sacsko



Рис. 34. Многоместный гемодиализный аппарат Sacsko

Далее будет приведено краткое описание основных узлов современного гемодиализного аппарата с указанием наиболее существенных характеристик. Устройство основных узлов современного гемодиализного аппарата определяет его функциональные возможности в проведении того или иного вида гемодиализной терапии.

В настоящее время следует различать три основных вида гемодиализа: обычный (традиционный, conventional); высокоэффективный диализ (high efficiency hemodialysis) и высокопоточный гемодиализ с использованием высокопроницаемых мембран (high flux hemodialysis).

В случае проведения обычного гемодиализа используют диализаторы с площадью поверхности от 0,8 до 1,5 кв.м. с мембраной, обладающей низкой гидравлической проницаемостью (различные типы целлюлозных мембран). Поток крови обычно устанавливается в пределах от 200 до 300 мл/мин, что определяется весом пациента и длительностью предполагаемой терапии (обычно 4-5 часов). Скорость потока диализного раствора (диализата) обычно не превышает 500мл/мин.

Высокоэффективный гемодиализ проводится на диализаторах с площадью поверхности от 1,5 до 2,2 кв.м. От обычного гемодиализа он отличается большей скоростью потока крови (350 - 500 мл/мин) и диализата (600 - 800 мл/мин). Продолжительность терапии, как правило, короче (3 - 4 часа).

Высокопоточный гемодиализ, так же как и высокоэффективный, проводится на диализаторах с большей площадью, при тех же высоких значениях потока крови и диализата. Отличает его использование мембран хорошо проницаемых для веществ с более высоким молекулярным весом (high flux мембраны). Клиренс мочевины и других низкомолекулярных веществ остается таким же, как и при высокоэффективном диализе, так как он в большей степени зависит не от проницаемости мембраны, а от величины потока крови и диализата. При данной методике диализной терапии необходима самая современная аппаратура, позволяющая осуществлять точный контроль над ультрафильтрацией и стерильный диализирующий раствор, т.к. высока вероятность обратной фильтрации.

Современный диализный аппарат состоит из двух основных функциональных частей: контура экстракорпоральной обработки крови и контура приготовления диализного раствора.

## 5.1.3.1. Контур экстракорпоральной обработки крови Контур экстракорпоральной обработки крови

Структурная схема контура экстракорпоральной обработки крови представлена на рис. 35.

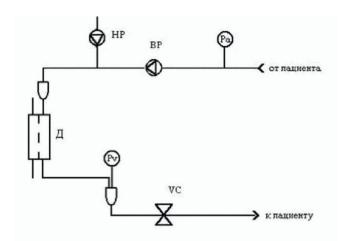


Рис. 35. Структурная схема контура экстракорпоральной обработки крови Экстракорпоральный контур обработки крови состоит из следующих узлов: Ра-датчик артериального давления, BP - насос крови, HP - насос гепарина, Pv — датчик венозного давления, VC - венозный зажим, D — диализатор.

## Диализатор

Сегодня в практике преобладают половолоконные (капиллярные) гемодиализаторы гемодиализа. Устройство их практически одинаково (см. рис.36), только материал мембраны бывает разным.

Основное преимущество от использования полых волокон заключается в том, что в аппарате малого объема можно развить большую мембранную поверхность. Такая конструкция позволяет иметь небольшой первоначальный объем крови и поддерживать постоянные объемы крови и диализата, несмотря на изменения давления в системе.

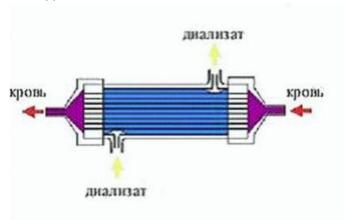


Рис. 36. Устройство капиллярного гемодиализатора

В них используется противоток жидкости. Как видно на рисунке, кровь и диализат текут в противоположных направлениях. Метод параллельного потока не так эффективен, но более деликатен. Это позволяет применять его в педиатрической практике, а также для первичных пациентов. Диализаторы из полых волокон могут быть различных размеров. Они представляют собой цилиндр, наполненный полыми волокон. Кровь, попадая в диализатор с одного конца, проходит внутри волокон. В тоже время диализат подаётся с противоположного конца цилиндра навстречу крови и проходит в межволоконном пространстве.

### Насос крови

Обычная скорость потока крови для взрослых пациентов 200 - 300 мл/мин и до 600 мл/мин в случае высокоэффективного диализа. Обычно для гемодиализных аппаратов используется насос крови перистальтического типа: необходимое давление обеспечивается двумя вращающимися роликами на пружинной подвеске (см. рис. 37).



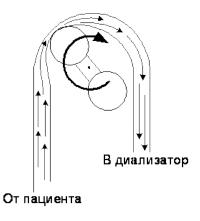


Рис. 37. Насос крови перистальтического типа (А) и схема его работы(Б)

Как видно из рис. 5.1.3.1-3, кровь, поступающая от пациента сдавливается вращающимися роликами, и таким образом давление крови возрастает. Использование любого другого типа насоса невозможно, так как в этом случае неминуемо повреждение крови.

### Датчики артериального и венозного давлений

Измерение давления в магистрали крови производится в двух точках: перед насосом крови (артериальное давление) и перед возвратом крови пациенту (венозное давление) (см. рис. 38).



Рис. 38. Артериальный (красный) и венозный (синий) датчики давления

В аппаратах для гемодиализа применяются два типа манометров: механические и электронные. Электронные манометры более надежны и, как правило, дают меньшую погрешность измерения (<+/-10%). Некоторые аппараты в качестве артериального используют механический датчик «подушечного» типа, который вырабатывает тревогу при заданном уровне артериального давления. Существенный недостаток такого типа датчиков - это отсутствие постоянного контроля за давлением в ходе процедуры.

Детектор наличия воздуха.

Детектор должен с одинаковым успехом определять как наличие воздуха, так и присутствие пены в венозной магистрали. Наиболее часто используемый ультразвуковой детектор, полностью отвечает этим требованиям (рис. 39).



Рис. 39. Детектор наличия воздуха (на венозной ловушке)

Некоторые модели устанавливаются на венозную ловушку, некоторые на венозную магистраль ниже ловушки. Преимущество последнего варианта - это возможность использования магистралей с ловушками воздуха различного размера.

Большое значение имеет регулировка чувствительности детектоа воздуха. При заниженной чувствительности мелкие пузырьки воздуха могут остаться незамеченными, при повышенной чувствительности происходит постоянное срабатывание тревоги. Некоторые аппараты устроены так, что контролируют чувствительность в ходе процедуры. Это повышает безопасность проведения диализа.

### Насос гепарина

Для гемодиализа применяются два типа насосов гепарина (антикоагулянта): шприцевые и перистальтические. Наиболее широко используются — шприцевые (рис. 40). В сравнении с ними перистальтические насосы имеют преимущество - наличие шприца для них непринципиально. Максимальная скорость подачи гепарина должна быть 10 мл/ч, погрешность индикации не хуже +/-10%. Поскольку насос гепарина устанавливается непосредственно за насосом крови, он должен преодолевать положительное давление до 400 мм рт.ст.



Рис. 40. Насос гепарина (шприцевого типа)

### 5.1.3.2. Контур приготовления диализного раствора

Контур приготовления диализного раствора

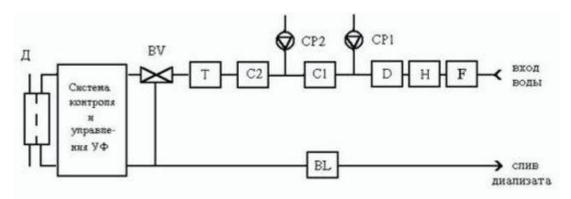


Рис. 41. Структурная схема контура приготовления диализного раствора

Контур приготовления диализного раствора включает в себя следующие узлы: F - фильтр исходной воды; H — нагреватель; D — деаэратор; CP1 - насос концентрата "A";CP2 - насос концентрата "B"; C1, C2 - датчики проводимости; T - датчик температуры;BV - клапан сброса; BL - детектор протечки крови;  $\mathcal{I}$  — диализатор.

Деаэрация

Способ удаления воздуха из воды во всех аппаратах одинаков - создание отрицательного давления от 500 до 600 мм рт.ст. Более высокое давление недостаточно, т.к. при давлении диализата ниже давления разряжения дегазация будет происходить внутри диализатора. В некоторых аппаратах для формирования более крупных пузырьков воздуха применяются специальные фильтры, в других вода распыляется при отрицательном давлении. В обоих случаях эффективность процедуры увеличивается.



Рис. 42. Деаэратор

### Система пропорционального смешивания

Для приготовления диализной жидкости заданного состава необходимо диализный концентрат и очищенную воду смешать в заданной пропорции. Для этого концентрат подается в поток воды с помощью поршневых или перистальтических насосов.

### Система контроля проводимости

Проводимость является параметром по которому судят о концентрации ионов в диализной жидкости. Она измеряется с помощью двух или более электродов, помещенных в диализат, через которые проходит электрический ток. При изменении проводимости более, чем на +/-4% от установленного значения срабатывает тревога и поток диализной жидкости переключается в обход диализатора (байпас).



Рис. 43. Измеритель проводимости

### Система нагрева и контроля за температурой диализной жидкости

Во избежание интоксикации нагреватели для гемодиализных аппаратов изготавливаются из нержавеющей стали. Для предотвращения коррозии нагревателя сначала подогревается чистая вода, а потом к ней добавляется концентрат.

Температура диализной жидкости не может выходить за пределы 33 - 40°C, а при изменении более, чем на +/-1°C от установленного значения срабатывает тревога и поток диализной жидкости переключается в обход диализатора (байпас).

Внезапное уменьшение температуры не имеет особо опасных последствий для пациента - гипотермия распознается по клиническим симптомам: чувство холода и озноба. Потенциально опасным является увеличение температуры свыше 42°C, что может привести к гемолизу и денатурации белка. В этой ситуации активируется тревога отключающая нагревательную систему.

### Детектор протечки крови

Детектор (см. рис. 44) предназначен для определения проникновения крови в диализную жидкость, что может произойти при разрыве мембраны диализатора. Это оптический датчик либо видимого, либо инфракрасного света. Луч, пересекающий поток диализата, при изменении цвета последнего теряет свою интенсивность и детектор регистрирует наличие крови. По такому принципу устроены датчики протечки крови большинства аппаратов для гемодиализа.



Рис.44. Детектор протечки крови

### Дезинфекция контура приготовления диализной жидкости

Контур приготовления диализной жидкости требует периодической дезинфекции. Дело в том, что, несмотря на высокое качество обработки, вода подаваемая в гемодиализный аппарат для приготовления диализной жидкости, может содержать бактерии. Помимо этого, бикарбонатный концентрат является благоприятной средой для размножения микроорганизмов, а при температуре 37°C этот процесс интенсифицируется.

Дезинфекция может быть осуществлена как подогревом до 85 - 90°С (тепловая дезинфекция), так и с помощью химических реактивов, например, формалина, гипохлорита натрия или перуксусной кислоты.

Другая проблема, которая возникает при использовании бикарбонатного диализата, - это отложение солей кальция на внутренних частях гидравлической системы аппарата. Для их растворения применяется лимонная или уксусная кислота.

Тепловая дезинфекция после использования диализата, содержащего глюкозу, может вызывать карамелизацию последней и, как следствие, закупорку гидравлических линий. Поэтому, до и после тепловой дезинфекции желательно осуществлять промывку холодной водой.

Аналогичное требование предъявляется для химической дезинфекции. В этом случае предварительная промывка нужна для предотвращения контакта остатков концентрата с дезинфектантом, а последующая - для предупреждения попадания химического реагента в диализную жидкость при последующем гемодиализе. Важное требование к системе безопасности - это наличие оповещения (тревоги) персонала о непроведенной промывке после химической дезинфекции.

## Система ввода и отображения информации

Развитие электронных средств отображения и обработки иформации существенным образом повлияло на конструкцию гемодиализных аппаратов. Прогресс технологии производства позволил изменить способ представления информации.



Рис. 45. Экран управления современным гемодиализным аппаратом

Так, например, раньше наличие тревоги, как правило, выражалось только в звуковом и световом сигналах, а в современных аппаратах на дисплей выводится текстовое сообщение, позволяющее получить не только информацию о возможных причинах тревоги, но и о действиях которые нужно предпринять для ликвидации опасной ситуации. Это существенно повышает степень безопасности за счет сокращения времени ликвидации причины тревоги.

Текстовые сообщения дают наглядное представление о текущем состоянии аппаратуры и ее режиме работы в привычной для оператора форме. Как следующий этап в развитии средств отображения информации, что несомненно найдет применение в гемодиализной технике, можно рассматривать совмещение текстовых сообщений с символами, пиктограммами, образно дающими оператору информацию о состоянии

машины или о действиях которые нужно предпринять.

### 5.1.4. Параметры гемодиализатора

Половолоконные (капиллярные) гемодиализаторы сегодня преобладают в практике гемодиализа. Устройство их практически одинаково, только материал мембраны бывает разным. Существует множество различных параметров гемодиализаторов. Это и клиренс, и коэффициент ультрафильтрации, и материал мембраны и т.д. Эти параметры необходимо описать подробно, так как они дают представление об эффективности гемодиализатора.

## 5.1.4.1. Клиренс

Клиренс (К) - это объем крови или плазмы, полностью очищаемой от данного метаболита за единицу времени. Обычно клиренс гемодиализатора измеряется в миллилитрах в минуту (мл/мин). Наиболее популярными тестовыми веществами для определения клиренсов являются:

- мочевина;
- креатинин;
  - фосфат;
- витамин В12.

Клиренс данного диализатора, в первую очередь, зависит от скорости перфузии крови (рис. 46); клиренсовые характеристики гемодиализаторов с одинаковой мембраной возрастают с увеличением площади мембраны, хотя в настоящее время площадь мембраны - не самый решающий фактор эффективности гемодиализатора.

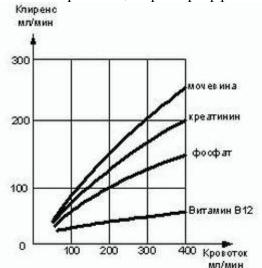


рис. 46. Зависимость клиренсов гемодиализатора от скорости перфузии крови.

Клиренс гемодиализатора вычисляют по формуле:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{C}_{\text{bi}} - C_{b0}}{C_{bi}} Q_{bi} + \frac{Q_f C_{\text{bo}}}{\mathbf{C}_{\text{bi}}}$$

где Cbi - концентрация вещества на входе в диализатор; Cbo - концентрация вещества на выходе из диализатора; Qbi - скорость перфузии крови (в мл/мин); Qf - скорость ультрафильтрации (мл/мин).

Если скорость ультрафильтрации равна 0, то вычисление клиренса значительно упрощается:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{C}_{bi} - C_{b0}}{C_{bi}} \mathcal{Q}_{bi}$$

При сравнении клиренсов и проницаемости различных мембран используют довольно ограниченное число метаболитов и тестовых веществ, молекулярные массы которых приведены в табл. 1. Для понимания биофизических процессов гемодиализа желательно иметь об этом хотя бы приблизительное представление.

Диапазоны молекулярных масс различных метаболитов и тестовых веществ

Масса, Л

maceu, A
60
113
136
168
180
342
504
1 355
5 200
13 400
68 000
69 000

### 5.1.4.2. Ультрафильтрация

### **Ультрафильтрация**

Вешество

Одной из основных задач гемодиализа является удаление избытка жидкости из организма больного. Эту задачу выполняет процесс, происходящий одновременно с диффузией во время гемодиализа и называемый ультрафильтрацией.

Ультрафильтрация обусловлена трансмембранным давлением, (ТМР) которое равно сумме онкотического и гидростатического давления:

TMP = Ponc + Phydr.

Онкотическое давление обусловлено белками плазмы и направлено в сторону пространства крови. Величина онкотического давления невелика - около 20 мм рт. ст. Поэтому в практической работе им можно пренебречь и считать, что:

TMP = Phydr

Во время гемодиализа ультрафильтрация происходит благодаря созданию управляемого трансмембранного гидростатического давления, которое обусловлено давлением крови и диализата на мембрану (рис. 47).

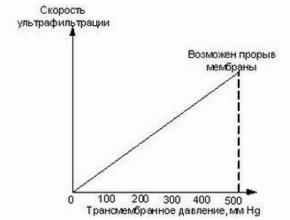


Рис. 47. Зависимость скорости ультрафильтрации от трансмембранного давления

Обычно на этикетке диализатора указывают максимально допустимое трансмембранное давление, при превышении которого может произойти прорыв мембраны. Чаще всего пределом прочности мембраны называют трансмембранное давление 500 мм рт. ст.

В литературе, посвященной диализной гидравлике, используют общепринятые условные обозначения, которые необходимо знать и значение которых следует понимать (рис. 48).



Рис. 48. Общепринятые условные обозначения

Проанализируем, из чего складывается трансмембранное давление.

TMP = Phydr = Pb - Pd, (123)

Где *TMP* - трансмембранное давление; Pb - среднее давление крови на мембрану; Pd - среднее давление диализата на мембрану.

Среднее давление крови на мембрану Рb вычисляется как среднее арифметическое между давлением крови на входе в диализатор и давлением крови на выходе из диализатора:

$$P_{\rm b} = \frac{P_{\rm bi} + P_{\rm b0}}{2}$$

где Pbi - давление крови на входе в диализатор; Pbo - давление крови на выходе из диализатора. Дело в том, что внутри гемодиализатора давление крови снижается практически линейно.

Аналогичным образом вычисляется и среднее давление диализата Pd:

$$P_{\rm d} = \frac{P_{\rm di} + P_{\rm d0}}{2}$$

где Pdi - давление диализата на входе, Pdo - давление диализата на выходе.

Строго говоря, давление диализата и крови в различных участках гемодиализатора может различаться весьма существенно, а в том участке, где давление диализата выше давления крови, происходит эффект обратной фильтрации. Этот эффект характерен для высокопроницаемых мембран, когда для получения заданной скорости ультрафильтрации требуется весьма небольшое давление.

При проведении стандартного гемодиализа с высокопроницаемой мембраной, если, конечно, аппаратура работает нормально, никакой обратной фильтрации не бывает, так как давление диализата не превышает давление крови.

Кроме того, попадание в кровь пирогенов и эндотоксина, которые являются липополисахаридами с высокой молекулярной массой, через высокопроницаемую мембрану практически исключено. Это, конечно, не означает, что при стандартном гемодиализе можно пренебречь бактериальной контаминацией воды для гемодиализа и диализата.

Управляемость трансмембранного давления достигается в основном благодаря изменению давления в пространстве диализата, для чего в аппарате имеется специальная помпа ультрафильтрации.

Выражением Pbi - Pbo обозначают падение давления внутри диализатора. Эту величину называют сопротивлением перфузионному потоку. Это важная гемодинамическая характеристика гемодиализатора.

Аналогично вычисляют сопротивление гемодиализатора потоку диализата; оно равно разности давлений диализата на входе и выходе из гемодиализатора: Pdi - Pdo.

Способность гемодиализной мембраны к ультрафильтрации характеризуется ее гидравлической проницаемостью, которая выражается в миллилитрах жидкости, пропускаемой мембраной за 1 ч при трансмембранном давлении 1 мм рт.ст. и площади мембраны 1 м2. Способность гемодиализатора пропускать воду из крови характеризуется коэффициентом ультрафильтрации (Kuf), измеряемом в мл/ч/мм рт. ст. Для обычных гемодиализных мембран с помощью коэффициента ультрафильтрации можно определить, какое трансмембранное давление необходимо для получения требуемой скорости ультрафильтрации:

$$TMP = \frac{\mathcal{Q}_f}{K_{\it uf}}$$

Скорость гемодиализной ультрафильтрации вычисляется по формуле:

$$\mathcal{Q}_f = \frac{dW}{t}$$

де dW - избыточный вес; t - время.

Очищение крови (клиренс) является процессом диффузионным по сути и практически не зависит от ультрафильтрации, которая является только фактором гидробаланса и представляет собой довольно примитивный гидравлический процесс, зависящий в основном от трансмембранного давления.

# 5.1.4.3. Общий коэффициент массопереноса Общий коэффициент массопереноса

Один из параметров гемодиализатора необходимо описать подробно, так как он важен для общего понимания эффективности гемодиализа. Это - общий коэффициент массопереноса КОА, который отражает способность гемодиализатора увеличивать клиренс при возрастании скорости перфузии крови (рис.49).

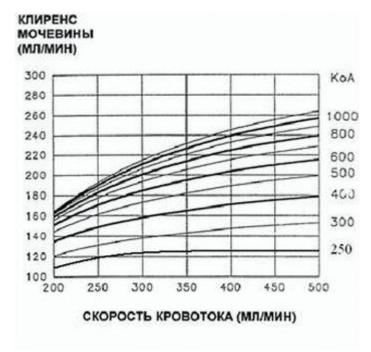


Рис. 49. Зависимость клиренса мочевины от скорости перфузии крови у гемодиализаторов с различными КОА.

КОА можно вычислить по формуле:

$$K_0 A = \frac{Q_b Q_d}{Q_b - Q_d} \ln \left[ \frac{1 - \frac{K_d}{Q_b}}{1 - \frac{K_d}{Q_d}} \right]$$

где Qb - скорость кровотока (в мл/мин); Qd - поток диализата (в мл/мин); Kd - клиренс мочевины данного гемодиализатора.

В практике гемодиализа трудно получить скорость перфузии крови более 400 мл/мин, поэтому рассмотрим рис.4 с этой точки зрения. Очевидно, что при использовании гемодиализаторов с КОА до 250 бессмысленно сильно увеличивать скорость перфузии крови для повышения эффективности гемодиализа, так как предел их мощности наступает при скорости перфузии около 250 мл/мин.

С другой стороны, у гемодиализаторов со средним K0A от 500 до 700 при скорости перфузии ниже 250 мл/мин клиренс мочевины начинает сильно падать, а при скорости перфузии 300-350 мл/мин можно получить вполне приличное приращение клиренса мочевины до 200 мл/мин.

Наконец, гемодиализаторы с высоким K0A, более 700, дают весьма ощутимое приращение клиренса мочевины при увеличении скорости перфузии крови, что используется при коротком высокоэффективном диализе.

Таким образом, КОА является, пожалуй, самым интегральным показателем эффективности гемодиализатора.

# **5.1.4.4.** Коэффициент просеивания Коэффициент просеивания

В последние годы очень часто дают характеристику мембраны гемодиализатора по коэффициенту просеивания (S):

$$S = \frac{2C_f}{C_{wi} + C_{wo}}$$

где Cf - концентрация тестового вещества в фильтрате; Cwi - концентрация тестового вещества в плазменной воде на входе в диализатор;

Cwo - концентрация тестового вещества в плазменной воде на выходе гемодиализатора.

Если вещество свободно проходит через поры мембраны, то Cw = Cf; следовательно, S = 1. И, наоборот, если вещество совершенно не проникает в фильтрат, т.е. мембрана для него непроницаема, то Cf = 0, значит S = 0. Таким образом, коэффициент просеивания для различных метаболитов варьирует от 0 до 1 в зависимости от размера молекулы (табл. 2).

Таблица 2.

Вещество	Масса молекулы, Д	Размер молекулы, Å	Коэффициент просеивания
Мочевина	60	5,1	1,00
Сукроза	342	9,2	0,79
Витамин В12	1355	14,6	0,63
Инулин	5200	22,9	0,31

Та часть вещества, которая не проникла в фильтрат, характеризуется коэффициентом осечки (отражения)  $\sigma$ , который связан с коэффициентом просеивания простой зависимостью  $\sigma = 1$  - S. Чем больше коэффициент просеивания, тем более мембрана проницаема для данного метаболита.

Однако, описанная закономерность применима только к целлюлозным мембранам, у которых в ходе гемодиализа на внутренней поверхности совершенно не адсорбируется белок. При использовании синтетических мембран с небольшой скоростью ультрафильтрации на их поверхности образуется белковый слой, который существенно изменяет просеивающие свойства мембраны, поэтому в данном случае имеем  $S \approx 1$  -  $\sigma$ . А при высокой скорости ультрафильтрации на синтетических мембранах образуется настоящий «белковый торт» из адсорбированного и поляризованного белка, что существенно изменяет не только коэффициент просеивания, но и клиренсовые характеристики.

### 5.1.5 Определение дозы гемодиализа

Под дозой гемодиализа обычно понимают частоту проведения гемодиализа и длительность каждого сеанса. Вопрос определения адекватной дозы крайне важен в гемодиализной практике, потому что от правильно подобранной дозы зависит эффективность лечение и продолжительность жизни больного. Как бы ни был хорош мембранный аппарат, как бы хороша ни была мембрана, неправильно подобранная доза диализа сведет на нет все усилия. Поэтому очень важно корректно оценить адекватную дозу диализа. Для определения дозы диализа сейчас используется два метода. Первый получил название метода Дж. Догирдаса. Он основан на применении индекса диализной дозы Kt/V. Второй метод — это метод Скрибнера и Ореопоулоса. Он основан на применении индекса адекватности гемодиализа, который называется гемодиализное произведение (ГП).

### 5.1.5.1. Определение адекватной дозы гемодиализа по Догирдасу

### Определение адекватной дозы гемодиализа по Догирдасу

В настоящее время общепринятым индексом диализной дозы является Kt/V, где K - фактический клиренс диализатора по мочевине (мл/мин), t - время гемодиализа (мин), V - объем распределения мочевины (мл), который равен приблизительно 60% "сухого" веса.

Расчет адекватной дозы диализа. Для начала определим V – объем распределения мочевины, который равен объёму жидкости в организме, где мочевина всегда распределяется равномерно (поэтому мочевина и выбрана маркером дозы гемодиализа). Этот параметр зависит от пола пациента, его веса и роста. Определяется V по номограмме, которая получила название номограмма Дж. Догирдаса (см. рис.50).

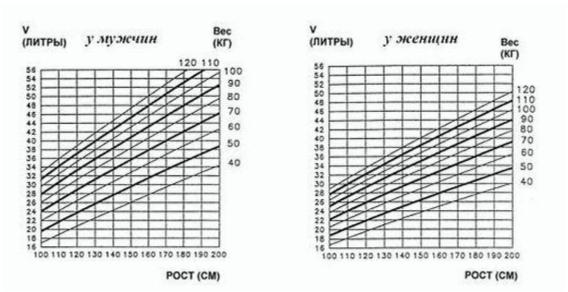


Рис. 50 Определение объема распределения мочевины (V) по номограмме Дж. Догирдаса

Далее необходимо найти клиренс диализатора in vivo. Но прежде нужно выбрать диализатор, с которым будем работать. Рассмотрим параметры некоторых диализаторов итальянской фирмы "Bellco" (см. табл. 3). По табл. находим К0А для выбранного диализатора. Далее по номограмме рис. 49 определяем клиренс, соответствующий найденному значению К0А и заданной скорости кровотока.

Таблица 3. Параметры некоторых гемодиализаторов фирмы "Bellco" (Италия)

Диализатор	Мембрана	Толщина (микрон)	Площадь, м2	Коэффициент ультрафильтрации	Общий коэффициент массопереноса мочевины,КоА
NT 1208 HG	Hemophan	8	1.15	3.1	473.1
NT 1208 HS	Hemophan	8	1.35	5.5	456.7
NT 1208 SD	Hemophan	8	1.35	5.5	490.3
NT 1408 H	Hemophan	8	1.36	7.4	749.8
NT 1408 HG	Hemophan	8	1.36	4	662.4
NT 1408 HS	Hemophan	8	1.64	7	567.5
NT 1408 SD	Hemophan	8	1.64	7	553.6
NT 1808 H	Hemophan	8	1.72	8.6	884.5
NT 1808 HG	Hemophan	8	1.72	4.5	818.6
NT 1808 SD	Hemophan	8	1.92	8	604.6
NT 1265 H	Hemophan	6.5	1.2	7.3	604.6
NT 1265 HG	Hemophan	6.5	1.2	3.9	604.6
NT 1665 H	Hemophan	6.5	1.6	9.2	831.1
NT 1665 HG	Hemophan	6.5	1.6	5.2	831.1

Пример определения клиренса показан на рис. 51. В данном случае K0A = 660, скорость кровотока — 300 мл/мин.



Рис. 51 Определение клиренса мочевины in vivo по KoA и скорости кровотока

Далее рассчитывается время гемодиализа, на основании принятого значения индекса диализной дозы. По современным понятиям, при Kt/V=1 и ниже не может быть и речи об адекватности гемодиализа. При Kt/V=1 эффективность гемодиализа весьма низка. Поэтому эту дозу вполне обоснованно можно назвать критической. При Kt/V > 1,3 гемодиализ читается адекватным. Рассчитываемая по величине этого индекса доза гемодиализа весьма условна.

Как же увеличить Kt/V?

К - фактический клиренс данного диализатора при данной скорости потока крови. Очевидно, что увеличения К можно добиться, взяв диализатор с большей площадью мембраны либо выбрав диализатор с более тонкой мембраной. Но в основном увеличить К можно, увеличив поток крови, хотя здесь мы индивидуальной переносимостью высокой скорости потока крови.

Однако не стоит обольщатся высокой скоростью перфузии крови! Хорошо известно, что эффективность гемодиализа возрастает при увеличении скорости перфузии крови. Однако ни один современный монитор не определяет фактическую скорость кровотока через диализатор. Аппарат рассчитывает кровоток опосредованно через установленный нами внутренний диаметр насосного сегмента. Следует отчетливо представлять себе, что по мере возрастания скорости вращения насоса ошибка в определении скорости кровотока начинает возрастать.

При кровотоке до 200 мл/мин показаниям монитора можно верить, но при более высокой скорости вращения насоса реальный кровоток начинает отставать от показаний монитора. Этот эффект особенно сильно проявляется при скорости перфузии свыше 300 мл/мин. Кроме того, при установлении высокой скорости кровотока может произойти травма эритроцитов.

V - объем распределения мочевины (в мл). Этот параметр можно приблизительно определить как 60% "сухого" веса. Точнее V определяется по номограммам. Очевидно, что параметр V варьировать невозможно, так как в определенный промежуток времени он является константой.

Т - время гемодиализа. Изменять этот параметр проще и безопасней. Его увеличение эффективно влияет на возрастание Kt/V.

Сокращения гемодиализного времени за счет повышения скорости кровотока не желательно. Убедительного объяснения этому пока нет. Но фактор гемодиализного времени нельзя полноценно заменить скоростью потока крови при стандартном гемодиализе. Обстоятельные исследования на очень большом материале показывают, что при проведении гемодиализа в течение менее 12 ч в неделю у больных начинаются проблемы. Увеличение времени гемодиализа - самый беспроблемный и надежный метод повышения эффективности гемодиализа. Б. Скрибнер на вопрос о том, какую схему гемодиализа он предпочитает, ответил: "Я не знаю, какая схема гемодиализа оптимальна, но совершенно уверен, что 8 ч 3 раза в неделю лучше, чем 24 ч 1 раз в неделю".

5.1.5.2. Определение адекватной дозы гемодиализа по Скрибнеру и Ореопоулосу

Данный метод основан на использовании в качестве индекса адекватности гемодиализа так называемое гемодиализное произведение ( $\Gamma\Pi$ ):

 $\Gamma\Pi = (время гемодиализа) \cdot (число диализов в неделю)^2$ 

Например, мы делаем гемодиалилиз в течение 4 часов три раза в неделю. Значит:

$$\Gamma\Pi = 4 (3)^2 = 49 = 36$$

Мысли о новом диализном индексе возникли у Скрибнера и Ореопоулоса неслучайно. Уж очень хорошие результаты получаются при проведении более трех гемодиализов в неделю. Авторы приводят таблицу (табл. 4), в которой приведены клинические результаты в зависимости от ГП.

Таблица 4. Клинические результаты в зависимости от ГП

Время ГД	Число ГД в нед.	ГΠ	Клинические результаты
•	, ,		
3	3	27	Полная неадекватность. Нарушение питания
4	3	36	Недостаточно. Высокий % больных в США в состоянии недостаточного питания
5	3	45	Граница адекватности. Незначительное нарушение питания, трудности с АД.
8	3	72	Эта схема доказала свою адекватность.
5	4	80	Данных пока нет.
3	5	75	Данные не получены, но контроль АД удовлетворительный.
2-3	6	72-108	Предварительные данные: хорошее самочувствие, контроль АД только при
			ограничении соли.
8	6	288	Самый лучший результат

Преимуществами нового индекса являются:

- независимость расчета от данных лаборатории,
- очень легкое вычисление и для персонала и для больных.

Кроме того, если помотреть на зависимость смертности от Kt/V по данным отчета японского диализного общества за 1995 год (рис. 52), получаются очень любопытные результаты.

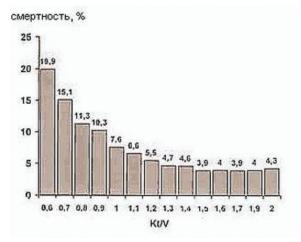


Рис. 52. Зависимость смертности от диализного индекса

Как видно из рис. 52, при увеличении Kt/V до 1,5 сметрность снижается, а при дальнейшем увеличении дозы гемодиализа смертность отнюдь не уменьшается, а даже слегка растет. То есть индекс Kt/V<1,3 всегда плохо. То есть Kt/V, как индикатор минимально достаточной дозы пока актуален. Но Kt/V>1,3 при коротком трехразовом диализе хорошо не всегда. Поэтому сейчас постепенно переходят к  $\Pi\Gamma$  для определения адекватной дозы гемодиализа.

# **5.1.6.** Математические модели переноса растворенного вещества и жидкости в гемодиализе

Математические модели используются для оценки и оптимизации различных форм заместительной почечной терапии, как для обычного клинического применения, так и для решения новых вопросов, которые появляются вместе с появлением передовых технологий. Несколько наук-медицина, физиология, биомедицинская инженерия, информатика и математика - объединяются, чтобы найти новые решения и разработать готовый к использованию математический аппарат для врачей и ученых. Заместительная терапия вызывает иногда патологические изменения в организме, и это порождает интересные (и иногда трудные) вопросы о реакции организма на вмешательство, которое далеко от физиологических стандартов. Уремия и некоторые другие болезни (сердечнососудистые заболевания, диабет, и т.п.), могут видоизменять эту реакцию, и ее интерпретация может быть затруднена из-за патологических изменений в регуляторных механизмах.

В данном разделе представлен краткий обзор самых популярных моделей, а также взаимосвязь между моделями с различными уровнями сложности. В целом, существует непрерывный поиск баланса между: (1) простотой модели с ограниченным числом доступных параметров и (2) физиологической точностью и потребностью в обеспечении более подробной информацией. Информационные технологии могут сдвинуть этот баланс в сторону более сложных и реалистичных моделей.

# **5.1.6.1.** Транспорт жидкости и растворенного вещества через полупроницаемые мембраны

Феноменологическое описание транспорта жидкости и растворенного вещества базируется на линейной неравновесной термодинамике. Однако, существует еще несколько моделей, которые принимают во внимание структуру мембраны. Например, поровая модель широко используется в физиологическом исследовании и сейчас применяется в перитонеальном диализе.

### Термодинамическая модель

Фундаментальная теория Ставермана – Кедем – Качальского – Спайдера 1960-го года была сформулирована в своем нынешнем виде как локальная (для каждой точки плоской полупроницаемой мембраны). Уравнения для объемного потока и потока растворенного вещества (поток рассматривается с единицы поверхности мембраны) для однокомпонентного раствора имеют вил:

$$J_{V} = -\mathbf{\Lambda}_{p} \left( \frac{dp}{dx} - \boldsymbol{\sigma} R T \frac{dc}{dx} \right)$$
$$J_{S} = -\mathbf{\Lambda}_{d} \frac{dc}{dx} + (\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma}) j_{v} c$$

где с — концентрация раствора, р — гидростатическое давление, Пр — гидравлическая проницаемость мембраны, б — коэффициент отражения (отсечки) Ставермана, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, Id — диффузионная проницаемость мембраны. Очевидно, что последние два уравнения сформулированы для направления, перпендикулярного поверхности мембраны (направление x).

Если мембрана плоская и гомогенная, т.е. локальные транспортные параметры Лр, б и р не зависят от положения внутри мембраны (направление x), и допускается равномерность переноса, т.е. Ју и Јѕ не зависят от x, и эти уравнения могут быть представлены в следующем виде:

$$J_{V} = -\mathbf{\Lambda}_{p} (\mathbf{\Delta}p - \boldsymbol{\sigma}RT\mathbf{\Delta}c)$$
$$J_{S} = p\mathbf{\Delta}c + (\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma})j_{v}c_{m}$$

Для мембраны толщиной б: Lp = Jp/б; P = Jd/б; dp и dc — разность гидростатического давления и концентрации растворенного вещества в растворе по обе стороны мембраны соответственно; cm — концентрация раствора внутри мембраны, которая описывается следующим уравнением:

$$c_m = (1 - f)c_1 + fc_2$$

Где с1 и с2 – граничные значения концентрации растворенного вещества, и тогда:

$$f = \frac{1}{\lambda \cdot J_{\nu}} - \frac{1}{\exp(\lambda \cdot J_{\nu}) - 1}$$

Безразмерный параметр  $Pe = \pi/Jv$ , называемый число Пекле, описывает соотношение конвективной и диффузионной составляющей переноса.

При практическом применении теории Кедем-Качальского для термодинамического описания транспорта растворенного вещества (уравнения (133) - (135)) поток растворенного вещества Јѕ является нелинейной функцией объемного потока Ју и транспортных параметров б и р. Тем не менее, нелинейное уравнение 4 и параметр f из уравнений (134) и (135) могут быть аппроксимированы в линейное уравнение заменой f на постоянное значение F, которое выбирается в зависимости от значения числа Пекле. Наиболее широко используемая аппроксимация - F=0,5 для низких значений числа Пекле (Pe < 1). Для высоких значений числа Пекле (Pe >> 1) – F=0.

Первоначальная формула Кедем-Качальского для cm с логарифмической зависимостью: cm = (c1 - c2)/ln(c1/c2) - вызвала много споров и в итоге была преобразована в нынешний вид, однако, ее физический смысл так и не был выяснен.

## Модель «поры»

Модель «поры», возникшая на основании капиллярной физиологии, была разработана в 1950-е годы, и применяется в перитонеальном диализе, начиная с 1980-х. Параметры, используемые для описания транспорта через цилиндрическую пору, - радиус поры (гр), длина поры ( $\Delta x$ ), Стоксовский радиус растворенного вещества (гѕ, рассчитывается на основании молекулярной массы растворенного вещества), вязкость жидкости ( $\eta$ ). Ограничивающим фактором для диффузии, согласно данной модели, является отношение эффективной площади сечения поры (aeff) к номинальной площади сечения ( $a0 = \pi rp^2$ ):

$$\frac{a_{\text{eff}}}{a_0} = \frac{\left(1 - \boldsymbol{\alpha}\right)^{9/2}}{1 - 0.395 \,\boldsymbol{\alpha} + 1.061 \,\boldsymbol{\alpha}^2}$$

где  $\alpha = rs/rp$ . Таким образом, диффузионная проницаемость поры рассчитывается по следующей формуле:

$$P = \frac{a_0}{\Delta x} \frac{a_{\text{eff}}}{a_0} D_{W}$$

где Dw – коэффициент диффузии растворенного вещества в воде, а aeff / a0 – получается из уравнения:

$$J_V = -\mathbf{\Lambda}_p \left( \frac{dp}{dx} - \mathbf{\sigma} RT \frac{dc}{dx} \right)$$

Фактор запаздывания для конвективного переноса растворенного вещества называется коэффициентом просеивания, S (S=1- $\sigma$ , где  $\sigma$  - коэффициент отражения (отсечки) Ставермана), и может быть рассчитан по следующей формуле:

$$S = \frac{(1-\alpha)^2 \left| 2 - (1-\alpha)^2 \left| (1-\alpha/3) \right|}{1-\alpha/3 + 2\alpha^2/3}$$

для  $0 \le \alpha \le 1$ . Гидравлическая проницаемость поры  $\Lambda p$  рассчитывается по следующей формуле:

$$\mathbf{\Lambda}_{p} = \frac{a_0}{\Delta x} \frac{r_s^2}{8\eta}$$

Следует обратить внимание, что формуле для P и для  $\Lambda p$  имеет место один и тот же фактор а0 / $\Delta x$ . Умножение P и  $\Lambda p$  на число пор во всей мембране дает общие коэффициенты переноса: коэффициент диффузионного массопереноса, PS (проницаемость — площадь поверхности), и гидравлическая проницаемость,  $\Lambda p$  S, для всей мембраны. Факторы эффективности, aeff / a0 для диффузионного переноса, S для конвективного переноса и  $\sigma$  для осмотического потока, - показаны на рисунке 53.

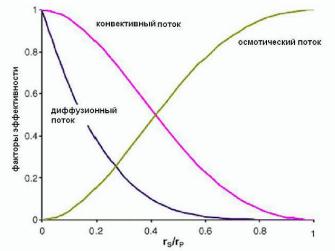


Рис. 53 Факторы эффективности в соответствии с моделью «поры» как функция отношения молекулярного (Стоксовского) радиуса гѕ к радиусу поры гр. Диффузионный фактор эффективности - аеff / а0, конвективный фактор эффективности - коэффициент просеивания S, для осмотического потока фактор эффективности - коэффициент отражения Ставермана  $\sigma$  =1- S

### 5.1.6.2. Одномерная теория гемодиализа

Одномерная теория гемодиализа была описана в 1981 году. Она приводит упрощенное описание течения растворенного вещества в кровяном и диализатном каналах, при условии, что средние концентрации растворенного вещества в сечении канала, СВ и СD соответственно, эквивалентны концентрации у поверхности мембраны. Эта теория хорошо работает для случая переноса растворенных веществ малого размера. Для переноса молекул среднего размера разработана более сложная теория, которая описывает образование пограничных слоев у поверхности мембраны.

## Уравнения транспорта

Поток растворенного вещества в кровяном и диализатном каналах в противоточных системах описывается обычными дифференциальными уравнениями, которые выведены с использованием материального баланса для бесконечно малого слоя на интервале от х до x+dx:

$$\frac{d\left(\mathcal{Q}_{B}C_{B}\right)}{dr} = -J_{S}A \quad \frac{d\left(\mathcal{Q}_{D}C_{D}\right)}{dr} = -J_{S}A$$

где QB и QD объемный расход крови и диализата соответственно. Переменная х описывает расстояние от входа потока крови в ту часть гемодиализатора, где происходит перенос жидкости через мембрану, т.е. х эквивалентно реальному расстоянию вдоль общей длины активной части гемодиализатора. А – общая площадь поверхности мембраны. Поток растворенного вещества JS на расстоянии х от входа описывается термодинамической моделью мембранного транспорта:

$$J_S = P(C_B - C_D) + (1 - \sigma)J_V C_m$$

Уравнения одномерной теории зависят только от одного геометрического параметра гемодиализатора — общей площади поверхности мембраны A, и не зависят от длины и диаметра полых волокон. Эта особенность теории важна при практическом применении, особенно тот факт, что распределение концентрации растворенного вещества по сечению канала пренебрегают. Последние два уравнения могут быть решены, если известны значения функции объемных потоков QB и QD от х. Обычно принимается постоянным поток ультрафильтрации, и следовательно, для противоточной системы

$$Q_B(x) = Q_{Bi} - Q_u x \quad Q_D(x) = Q_{Di} - Q_u x$$

где QBi и QDi – входные значения QB и QD соотвествено, а Qu = JVA – величина потока ультрафильтрации. Тем не менее, уравнение

$$\frac{d(Q_D C_D)}{dx} = -J_S A$$

может быть решено и для иного распределения ультрафильтрации в диализаторе. Общий поток может быть представлен в интегрально форме и рассчитан численными методами. Эта теория может быть использована также для описания гемофильтров и других аппаратов, в основе которых лежит процесс фильтрации, таких как плазмафильтры и т.д.

## Клиренс и коэффициент проницаемости

Понятие клиренса, параметра, описывающего выделение растворенных веществ из организма, было сформулировано в почечной физиологии в 1950г. При определении клиренса (К) растворенного вещества из крови в диализат, предполагают, что концентрация растворенного вещества в диализате в начальный момент времени (CDi) равна нулю. В этом случае клиренс рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \frac{\mathcal{Q}_{B0}C_{B0} - \mathcal{Q}_{Bi}C_{Bi}}{C_{Bi}}$$

где QBi и QDi - QB и QD на входе в гемодиализатор соответственно.

Ультрафильтрация из крови в диализат Qu усиливает транспорт растворенного вещества из крови диализат и клиренс может быть описан так:

$$K = K_0 + TrQ_u$$

где K0 – диффузионный клиренс при Qu=0; Tr – так называемый коэффициент проницаемости.

Одномерная теория показывает следующее:

$$K_0 = Q_B \frac{\exp(\gamma) - 1}{\exp(\gamma) - Q_B / Q_D}$$

для 
$$QB$$
 +- $QD$ , где  $\gamma$  =  $PA$ (1 /  $Q_B$  - 1 /  $Q_D$ )

Общая мембранная проницаемость PA, т.е. суммарная проницаемость самой мембраны и пограничных слоев, может быть получена с использованием измеренного значения К0 по предыдушему уравнению. Использование коэффициент отражения Ставермана б, обычно оцениваемого из условия, что PA известно (например рассчитано с использованием К0) и

коэффициента просеивания фильтра S = CF/CBi (где CF - концентрация растворенного вещества в фильтрате, измеренная в изолированной ультрафильтрационной системе с QDi =0) дают следующее уравнение:

$$S = \frac{1 + (1 - \boldsymbol{\sigma})(1 - f)\frac{Q_u}{PA}}{1 + [1 - (1 - \boldsymbol{\sigma})f]\frac{Q_u}{PA}}$$

где f – функция числа Пекле или константа F , 0 <= F <= 1.

Зависимость К от Qu, согласно одномерной теории, - несколько отклоняется от линейной для стандартных условий гемодиализа, но может быть заменена линейной с высокой степенью Эта линейность была подтверждена экспериментально для половолоконных гемодиализаторов. Следовательно, можно принять, что коэффициент отражения Tr независит от Qu, а зависит главным образом от параметров мембраны, таких как Р, б и А, и от величины потоков ОВі и ОДі. Коэффициент Тr может быть оценен с использованием К0 и К для, по крайней мере, одного значения Qu >0 с использованием следующего уравнения:

$$Tr = \frac{K - K_0}{Q_u}$$

Если К определено для нескольких значений Qu, для расчета Тr применяют линейную регрессию.

В одномерной теории гемодиализа найдено решение в интегральной форме, но для отдельных случаев (например, Qu = 0 или  $\delta = 0$ ) можно найти и аналитическое решение. Некоторые такие решения могут быть использованы для аппроксимации значения других параметров, например следующая формула для определения К может быть использована при любых значениях Qu > 0 и б,  $0 \le 6 \le 1$ , и для типичных условий проведения гемодиализа:

$$K = Q_{Bi} \frac{1 - \frac{Q_{D0}}{Q_{Di}} \frac{Q_{B0}}{Q_{Bi}} Z}{1 - \frac{Q_{B0}}{Q_{Di}} Z}$$

где Z определяется по следующей формуле: 
$$Z = \left( \mathbf{1} - \frac{Q_u}{Q_{Bi}} \right)^{(p/Q_{\bullet})-1} \left( \mathbf{1} - \frac{Q_u}{Q_{D0}} \right)^{-(p/Q_{\bullet}-1)}$$
 
$$p = PA + (1-\sigma)(1-f)Q_u$$

где  $f - \phi$ ункция числа Пекле или константа F, 0 <= F <= 1.

### 5.1.6.3. Кинетические модели гемодиализа

В гемодиализе поток крови циркулирует через систему искусственного кровообращения и очищается в диализаторе, состоящем из синтетических полупроницаемых мембран, которые разделяют кровь и диализат. Процедура занимает обычно около 4 часов и повторяется каждые 2-3 дня. Заметные изменения концентрации малых метаболитов (мочевина, креатинин) в плазме, которые происходят в течение гемодиализа и в периоды между процедурами, могут быть рассчитаны с помощью математических моделей, причем полученные данные совпадают с измеренными значениями. Определение «адекватной дозы диализа» (т.е. количество растворенных веществ, которые следует удалить в течение диализа) горячо обсуждается.

Кинетическое моделирование распределения мочевины

Всеобъемлющее клиническое учение об отделении малых метаболитов в течение процедуры вытекает из односекционной математической модели распределения мочевины с параметром Kt/V-метода для простого количественного определения доз диализа и их минимальных значений. Простая односекционная математическая модель (рис.54) позволяет определить параметр Kt/V.

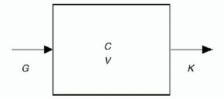


рис. 54. Односекционная модель распределения мочевины: М – общий объем воды; С – концентрация мочевины; G – исходное содержание мочевины; К – клиренс мочевины

Для односекционного распределения мочевины в общем объеме воды (V) в организме математическое описание баланса массы мочевины:

$$\frac{d(VC)}{dt} = G - KC$$

Решая это уравнение, получаем:

$$C(t) = C_0 e^{-Kt/V} + \frac{G}{K} (1 - e^{-Kt/V})$$

Клиренс мочевины K равен клиренсу диализатора плюс остаточный почечный клиренс пациента в течении диализа и между процедурами диализа. Соотношение G/K мало в течение диализа, и конечная концентрация мочевины после диализа зависит в основном от параметра Kt/V, где T – общее время диализа.

Однако, когда оборудование для гемодиализа было усовершенствовано, оно стало обеспечивать более быстрое отделение малых метаболитов, и простая односекционная модель была заменена более сложной двухсекционной моделью (рис. 55) с переменным значением общей воды организма, решение которой более сложно. Оно осуществляется с помощью компьютера, который в настоящее время используется для проектирования системы очистки и мониторинга аппарата искусственной почки, что делает возможным продолжить моделирование для имеющихся схем лечения. Кt/V— в настоящее время основной параметр для определения доз диализа для каждого пациента. Клиренс зависит от выбранного гемодиализатора и рабочих параметров диализа (расходов крови и диализата, нормы ультрафильтрации), и может быть предсказан с использованием математической модели проведения диализа.

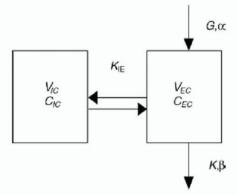


рис. 55. Двухсекционная модель распределения мочевины. KIE - коэффициент диффузионного массопереноса мочевины; а — норма потребления жидкости; в— норма ультрафильтрации в течение диализа; С — концентрация мочевины; G — исходное содержание мочевины; K — клиренс мочевины; V — объем воды в организме (индексы IC и EC относятся к внутриклеточной и внеклеточной секции соответственно)

Уравнения для математического описания двухсекционной модели:

$$\frac{d\left(V_{IC}C_{IC}\right)}{dt} = -K_{IE}\left(C_{IC} - C_{EC}\right)$$

$$\frac{d\left(V_{EC}C_{EC}\right)}{dt} = G - KC_{EC} + K_{IE}\left(C_{IC} - C_{EC}\right)$$

$$V = V_{IC} + V_{EC}$$

Данная модель способна описать не только неэкспоненциальное уменьшение концентрации мочевины в течение диализа, но также и явление скачка мочевины — быстрого увеличения концентрации мочевины после диализа из-за дисбаланса между секциями. Обе (одно- и двухсекционная) модели могут также предоставить информацию об исходном количестве мочевины, которое является важным индикатором состояния пациента.

Данные разработки отличаются простотой, однако имеются некоторые недостатки, касающиеся интерпретации модели и ее клинического применения. В частности, была предложена альтернативная модель для объяснения расхождения между данными односекционной модели и клиническими данными. Эта модель вводит разграничение между органами с высокой и низкой перфузией крови и представляет численное описание выделения мочевины как стандарт для двухсекционной модели. До сих пор невозможно дать окончательный ответ об основных физиологических механизмах переноса мочевины в организме в процессе диализа.

### Моделирование распределения натрия в теле

Важная задача искусственной почки - отделение излишней воды и регулирование ионного состава. Повышенное содержание воды негативно сказывается на самочувствии пациентов, и адекватная ультрафильтрация является важным пунктом диализного лечения. Быстрая и короткая процедура гемодиализа, и высокая степень выделения воды, увеличивают частоту появления побочных эффектов (тошнота, головная боль, мышечные спазмы), которые вызваны недостатком плазмы, которая быстро восстанавливается за счет других компонентов тела, что вызывает осмотический дисбаланс в организме. Натрий же является осмотическим регулятором воды, распределенной внутри тела. Поэтому насыщение натрием внеклеточного пространства в начале диализа и повышенное выделение его в конце позволяет повысить поток натрия из внутриклеточного пространства и сохранить низкий уровень концентрации натрия после Математическое моделирование необходимо, чтобы гарантировать концентрацию натрия. Основная идея состоит в том, чтобы обеспечить диффузионный перенос натрия из диализата в кровь повышением концентрации натрия в диализате. Далее натрий индуцирует поток воды из внутриклеточного во внеклеточное пространство, и, следовательно, впуск воды в поток крови, что препятствует быстрому падению объема крови из-за ультрафильтрации при гемодиализе.

Однако, конечная концентрация натрия в плазме должна быть снижена до физиологического уровня, и, следовательно, концентрация натрия в диализате должна быть низкой на протяжении последнего периода гемодиализа. Сегодня многие аппараты искусственной почки снабжены компьютером, контролирующим ультрафильтрацию и изменение концентрации натрия на основе математической модели переноса и распределения жидкости и натрия.

Кинетику переноса воды и натрия в теле следует описывать с помощью двухсекционной модели для двух «секций»: внеклеточная вода (объемом VEC) и внутриклеточная вода (объемом VIC) (рис. 56).

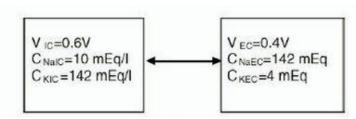


рис. 56. Типичные значения объемов и концентраций натрия и калия для внутриклеточной (IC) и внеклеточной (EC) секций

Обычно пренебрегают малым изменением количества внутриклеточного натрия. Следовательно, внеклеточная вода может быть представлена как основное пространство, в котором происходит обмен натрия. С другой стороны, удаленная ультрафильтрацией вода берется из общего количества воды V=VIC+VEC. Следовательно, уравнения, описывающие процесс удаления воды и натрия выглядят следующим образом:

$$\frac{dV}{dt} = -Q_F$$

$$\frac{d\left(C_{NaEC}V_{EC}\right)}{dt} = -Q_{Na}$$

где QF – поток ультрафильтрации, CNaEC – концентрация натрия во внеклеточной воде (что эквивалентно содержанию натрия в воде плазмы), QNa – поток натрия из крови в диализат.

### Односекционная модель распределения натрия

Моделирование кинетики воды и натрия очень упрощается из-за того эмпирического факта, что изменение количества натрия в теле Na = CNaECVEC приблизительно равно изменению концентрации натрия в плазме, умноженной на общий объем воды в теле, т.е.:

$$\Delta(C_{NaEC}V_{EC}) = \Delta(C_{NaEC}V)$$

Это правило может быть выведено на основе следующих допущений, которые обеспечивают упрощенное описание осмотического равновесия воды в теле:

- 1. Единственный осмотически активный катион во внеклеточной воде натрий, во внутриклеточной калий.
- 2. Транспорт воды через клеточную мембрану осуществляется очень быстро, и, следовательно, осмотическое равновесие в теле поддерживается постоянным. Общим потоком натрия и калия через клеточную мембрану пренебрегают.
  - 3. Изменение количества калия в теле в течение диализа пренебрежимо мало.

Таким образом, из допущений 1 и 2 следует, что при осмотическом равновесии концентрация натрия во внеклеточной воде CNaEC и концентрация калия во внутриклеточной воде CKIC равны между собой:

$$\begin{split} C_{NaBC} &= \frac{Na}{V_{EC}} = \frac{K}{V_{IC}} = C_{KIC} \\ Na\,V_{IC} &= KV_{EC} \\ \frac{Na}{V_{EC}} &= \frac{Na}{V_{EC}} \frac{V_{EC} + V_{IC}}{V} = \frac{Na\,V_{EC} + Na\,V_{IC}}{V_{EC}V} = \frac{Na\,V_{EC} + KV_{EC}}{V_{EC}V} = \frac{Na + K}{V} \end{split}$$

Уравнение показывает, что концентрация натрия во внеклеточной воде равна общему количеству натрия осмотически активных катионов деленному на общий объем воды. Этот важный физиологический факт подтверждается клиническими испытаниями. Из уравнения следует:

$$C_{NaEC}V = Na + K$$

а из допущения 3 следует, что:

$$\Delta(C_{NaEC}V_{EC}) = \Delta Na = \Delta(C_{NaEC}V)$$

$$\frac{d(C_{NaEC}V)}{dt} = -Q_{Na}$$

Система из двух уравнений

$$\frac{d\left(C_{NbEC}V\right)}{dt} = -Q_{Nb}$$

$$\frac{dV}{dt} = -Q_{F}$$

учитывает моделирование транспорта воды и натрия в течение диализа.

Следует также отметить, что из определения концентрации CNaEC и

уравнения 
$$Na\,V_{IC} = KV_{EC}$$

следует, что:

$$C_{NaEC}V_{IC} = \frac{Na}{V_{EC}}V_{IC} = K$$

В частности, для выделения воды из внутриклеточного пространства необходимо увеличение концентрации натрия во внеклеточном пространстве, и наоборот, уменьшение концентрации натрия в межклеточном пространстве приводит к уменьшению объема внеклеточной воды из-за потока воды во внутриклеточное пространство.

#### Расчет концентрации натрия в диализате

Поток натрия в диализат QNa, может быть описан следующим образом:

$$Q_{Na} = D(\boldsymbol{\alpha}C_{Bin} - C_{Din}) + C_{Bin}Q_{F}$$

где D – dialyzans натрия, а – фактор Доннана для натрия, - концентрация натрия в воде плазмы. Принимая, что изменения воды в теле – линейная функция (т.е. QF - константа).

$$C(t) = \frac{1}{\alpha} C_{Din} + \left( C_0 - \frac{1}{\alpha} C_{Din} \right) F(t)^{\alpha D / Q_F}$$

где F определяется как:

$$F(t) = 1 + \frac{Q_F}{V_0}t$$

Уравнение 4.1.6.3-16 может быть использовано для расчета концентрации натрия в диализате  $C_{Din}$  Заменяем известную концентрацию натрия C0 в воде плазмы (в момент времени t=0) на желаемое значение Ct (в момент времени t=T):

$$C_{Din} = \alpha \frac{C_T - C_0 F(T)^{\alpha D/Q_F}}{1 - F(T)^{\alpha D/Q_F}}$$

### 5.2. Перитонеальный диализ

Перитонеальный диализ (анат. peritoneum брюшина: греч. dialysis разложение, отделение) — метод очищения крови от эндогенных и экзогенных токсинов с одновременной коррекцией водносолевого баланса путем диффузии и фильтрации растворов веществ через брюшину как естественную полупроницаемую мембрану.

Перитонеальный диализ относится к интракорпоральным методам очищения крови. Движущей силой, так же как и в гемодиализе, является разность концентраций. Она достигается введением в брюшную полость раствора солей и глюкозы (диализата). Одновременно в организм могут быть введены полезные вещества путем создания более высокой концентрации их в диализате.

### 5.2.1 Общие сведения

1979 году, когда перитонеальный диализ только начинал внедряться в клиническую практику, известный исследователь в области гемодиализа Шеллман назвал его "лечением второго сорта для врачей второго сорта". Жизнь полностью опровергла его утверждение.

Сегодня в мире более 100 тыс. больных с хронической почечной недостаточностью получают перитонеальный диализ (ПД). В абсолютном выражении эти цифры распределяются следующим образом: США - 32 тыс., Европа - 30 тыс., Япония - 15 тыс., Тайвань - 10 тыс. и т.д. В общем числе диализных больных доля получающих ПД в 1998 году составляла в США 15,8%, в Великобритании 45%, в Канаде 36%, в Австрии 31%, в Швеции 26%, в Израиле 20% и т.д.

Таким образом, в экономически развитых странах ПД диализ используется довольно широко. По данным за 1997 год распространенность ПД по регионам мира выглядит следующим образом: Северная Америка - 25%, Япония - 21,3%, Европа - 19%, Дальний Восток v 13,3%.

Анализ выживаемости больных при использовании гемодиализа (ГД) и перитонеального диализа по данным 10633 наблюдений (1997 г.) показывает, что на ПД в первые три года выживаемость несколько выше, чем на ГД, а потом начинает ему уступать.

Метод ПД имеет много достоинств. Во-первых, он незаменим у детей, у которых сложно сформировать доступ для гемодиализа, а при помощи ПД их можно успешно довести до этапа трансплантации почки. Во-вторых, он может сыграть важную роль при острой почечной недостаточности в реанимации. При недостатке диализных машин пациент может оказаться обреченным на гибель, и ПД здесь просто является хорошим выходом из положения. В-третьих, ПД позволяет приблизить процедуру диализа к месту жительства пациента.

Одним из параметров, влияющих на дозировку ПД, является индекс очищения организма от мочевины Kt/V. Анализ показывает, что его уровень снижается параллельно снижению функции почки. Прогностическая значимость этого индекса очень велика. Считается, что его значение должно быть больше 1,9, при этом условии на ПД возможно достижение двухлетней выживаемости у 85% больных.

Другим критерием адекватности ПД служит клиренс креатинина. Для достижения удовлетворительной выживаемости суммарный (почечный и перитонеальный) К должен быть не ниже 70.

Принципиальным отличием ПД от ГД является то, что в качестве биологической мембраны здесь используется собственная брюшина пациента со своими функциями, а не искусственные материалы. Брюшина имеет сложное строение, каждый из ее элементов выполняет специфические функции. Так, мезотелий выполняет защитную и транспортную функцию, он может, когда это необходимо, привлекать разные воспалительные клетки, предупреждает спаечные процессы в брюшной полости и т.д.

Мезотелий прикреплен к базальной мембране, построенной из коллагена. гликопротеинов и протеогликанов, представляет собой селективный барьер, а также играет важную роль в регенерации брюшины.

Подмембранное пространство соединительной ткани брюшины состоит из волокон коллагена, протеогликанов, представляющих собой своеобразное молекулярное сито и регулирующих процессы прохождения клеток, макромолекул и воды, регулирующих процессы

метаболизма клеток таких, как макрофаги, играющие важную роль в развитии процессов воспаления, фибробластов, участвующих в синтезе коллагена.

Система пор в брющине включает в себя три их вида:

- · сверхмалые (аквапорины), содержащиеся в мезотелии, определяющие транспорт воды через мезотелиальную клетку;
  - · малые, пропускающие через себя растворы низкомолекулярных веществ;
  - · большие, пропускающие через себя альбумин.

Методика проведения перитонеального диализа проста, что позволяет проводить его в домашних условиях самим больным (рис. 5.2.1-1):

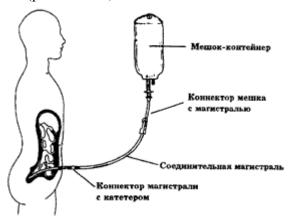


Рис. 57. Составные части системы перитонеального диализа

• после соединения замка (коннектора) мешка-контейнера с катетером Тенкхоффа диализирующий раствор заливается в брюшную полость под действием силы тяжести (рис 58);



Рис. 58. Залив диализата в брюшную полость

- свертывают и прикрепляют к туловищу пустой контейнер;
- последующие 4-8 ч больной соблюдает обычный амбулаторный режим, возможно занятие трудовой деятельностью;
- пустой мешок-контейнер разворачивают на полу, после этого из брюшной полости в мешок под действием силы тяжести полностью сливается использованный диализат (рис. 59);



Рис. 59. Слив диализата из брюшной полости

- отсоединяют от перитонеального катетера и удаляют заполненный мешок;
- присоединяют к перитонеальному катетеру контейнер со свежим диализирующим раствором;
- свежий диализирующий раствор заливается в брюшную полость под действием силы тяжести.

### 5.2.2 Модели перитонеального транспорта

Перитонеальный диализ – разновидность заместительной почечной терапии, которая использует физиологические механизмы переноса растворенных веществ и жидкости из крови органов брюшной полости в диализат, который подается через катетер в брюшную полость. Наиболее популярная форма перитонеального диализа непрерывный амбулаторный перитонеальный диализ (САРД), со ступенчатой заменой диализата четыре раза в день с шести часовым перерывом, выполняется самим пациентом. Удаление воды достигается применением осмотических агентов (растворенное вещество, обычно глюкоза, в высокой концентрации добавляется к диализату), что создает высокое осмотическое давление в брюшной полости и увеличивает поток воды из крови. Проблемы уточнения доз диализа, распределение и транспорт воды и различных растворенных веществ в теле – важны для перитонеального диализа так же, как и для гемодиализа. Однако, по крайней мере, в CAPD с характерной для него непрерывной очисткой крови, система работает в установившемся режиме, следовательно определение количества оделенного количества воды и растворенных веществ достаточно простое. В отличие от гемодиализа, когда очистка происходит в искусственно созданном фильтре с известными и практически постоянными характеристиками, которые могут быть исследованы in vitro, транспорт воды и растворенных веществ в перитонеальном диализе происходит в высоко динамичной системе среди кровеносных сосудов и тканей органов брюшной полости. Изучение транспорта в данной системе и изменения его в течение всего лечения проводят с применением математических моделей и клинических испытаний. Широкое применение компьютерных программ, базирующихся на математических моделях, делает возможным исследование этого процесса.

Транспорт воды и растворенных веществ в процессе перитонеального диализа усложняется из-за различных процессов транспорта, протекающих одновременно с разной движущей силой в структуре, состоящей из кровеносных сосудов, клеток и т.п. Простые клинические методы дают возможность оценить суммарное влияние этих процессов. Однако, чтобы выделить и изучить роль индивидуального компонента транспорта и специфического структурного элемента системы, необходимо комбинирование математической модели с клиническими исследованиями, что более сложно, чем общая оценка. Некоторые проблемы перитонеального диализа могут быть разрешены только с помощью эксперимента на животных.

Математическое моделирование может помочь в анализе перитонеального транспорта по четырем направлениям:

- 1. Разграничение компонентов перитонеального транспорта, таких как ультрафильтрация воды из крови и абсорбция в тканях, диффузия, конвективный перенос с ультрафильтрацией и т.д.;
- 2. Количественная корреляция между потоками и их движущими силами: осмотическое давление для ультрафильтрации жидкости, гидростатическое давление для жидкостной абсорбции, концентрационный градиент для диффузии растворенного вещества, ультрафильтрационный поток для конвективного переноса растворенного вещества, поток абсорбирующей жидкости для абсорбции растворенного вещества; корреляция описывается с помощью так называемых транспортных параметров;
- 3.Количественная взаимосвязь между транспортными параметрами для различных растворенных веществ и между транспортными параметрами жидкости и растворенных веществ;
- 4. Количественная взаимосвязь между структурным и физиологическим состоянием тканей брюшной полости и их транспортными характеристиками.

В соответствии с этими четырьмя аспектами моделирования, применяют три модели для оценки перитонеального транспорта: мембранная модель (направление 1 и 2), модель трех пор (направление 3) и распределенная модель (направление 4). Все эти модели рассмотрены ниже. Они носят более или менее феноменологический характер и являются попыткой обеспечить эффективное математическое описание экспериментальных данных.

## 5.2.2.1 Кинетика транспорта жидкости и растворенного вещества в процессе перитонеального диализа

Общий базис для всех моделей перитонеального транспорта - баланс объема жидкости и массы растворенного вещества в брюшной полости:

$$\frac{dV_D}{dt} = J_V$$

## Мембранная модель

Мембранная модель дает простую взаимосвязь между величинами потоков растворенного вещества и жидкости и их движущими силами. Это вытекает из неравновесной термодинамики для случая двух хорошо перемешанных отсеками, крови и диализата, разделенных полупроницаемой мембраной (рис.60).

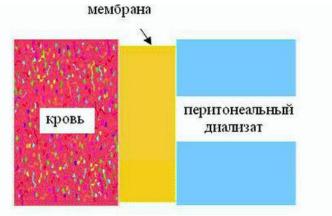


рис.60. Схематичное изображение системы для мембранной модели, которая описывает процесс диффузионного и конвективного транспорта через полупроницаемую мембрану между двумя хорошо перемешенными отделениями для крови и перитонеального диализата

Величина потока жидкости в брюшную полость зависит в основном от трех факторов: 1.Разность осмотических давлений между диализатом и плазмой крови;

- 2. Разность гидростатических давлений между диализатом и плазмой крови;
- 3. Асорбция диализата в тканях и лимфатических узлах.

Величина потока диализата Jv может быть описана в соответствии термодинамической мембранной моделью по следующему уравнению:

$$Q_V = \mathbf{\Lambda}_{PA} \left( \mathbf{\Delta} P - \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \mathbf{\Delta} \boldsymbol{\pi}_i \right) - Q_A$$

где ЛРА – общая гидравлическая проницаемость мембраны; dP = PB - PD – разница гидростатических давлений крови (PB) и перитонеального диализата (PD); dni – разница между осмотическими давлениями крови и диализата для i-го компонента (индекс i относится к различным осмотически активным компонентам в крови и перитонеальном диализате); CiB и CiD – концентрация i-го компонента в плазме и диализате соответственно; бi – коэффициент Ставермана для i-го компонента; QA – поток абсорбирующегося диализата.

Величина потока растворенного вещества между кровью и диализатом складывается трех оставляющих:

- 1.Величина диффузионного потока, который пропорционален разности концентраций в крови и диализате, CB CD, с коэффициентом пропорциональности коэффициентом диффузионного массопереноса KBD;
- 2.Величина конвективного переноса из-за ультрафильтрации, которая пропорциональна потоку ультрафильтрации Qu и среднему значению концентраций растворенного вещества в крови и диализате CM, с коэффициентом пропорциональности S коэффициентом просеивания;
  - 3. Величина абсорбции, которая пропорциональна потоку абсорбции QA.

Таким образом, поток растворенного вещества определяется по следующей формуле:

$$J_S = K_{BD} (C_B - C_D) + S Q_u C_M - J_A C_D$$
 Для оценки транспортных параметров для мембранной модели необходимо знать объем диализата и концентрацию растворенного вещества в диализате и в крови. Для определения концентрации производиться отбор проб диализата из катетера. Для оценки объема диализата требуются более сложные методы. Например, применение меченых молекул.

Обычно транспортные параметры принимают постоянными. Однако, было обнаружено, что для некоторых диализных жидкостей, таких, как стандартный раствор на основе глюкозы, значение KBD для малых растворенных веществ выше в начале процесса. Типичная функция может быть описана так:

$$\frac{K_{BD}(t)}{K_{BDS}} = 1 + 0.6875 \exp\left(-\frac{t}{50}\right)$$

где KBDS - значение KBD в установившемся режиме. Возможной причиной этого снижения KBD может быть расширение сосудов под действием диализата.

Используя мембранную модель, можно получить транспортные параметры отдельно для воды и растворенного вещества. Однако должна существовать взаимосвязь между этими параметрами для различных растворенных веществ и воды, основанная на размере растворенного вещества и структуре тканей, вовлекаемых в транспорт. Простой пример этой корреляции представлен в модели пор.

### Модель переноса через цилиндрические поры

Модель базируется на той идее, что транспорт осуществляется через одинаковые цилиндрические поры, располагающиеся строго поперек мембраны. Перенос растворенного вещества и жидкости через эти поры оценивается с использованием гидродинамической теории движения жидкости в цилиндрической трубе и диффузионного и конвективного переноса

сферических молекул через пору. Данная теория обеспечивает алгебраическое, упрощенное описание так называемых ограничивающих факторов для диффузионного и конвективного переноса растворенного вещества, которые показывают, какое количество растворенного вещества тормозится на стенках поры по сравнению со свободным переносом в неограниченном пространстве. Уравнения для переноса воды и растворенного вещества аналогичны уравнениям в мембранной модели, с транспортными параметрами, рассчитанными с учетом размера и числа пор.

При описание перитонеального транспорта необходимо принимать во внимание неоднородную структуру перитонеальной мембраны с тремя типами пор: крупные поры радиусом около 250-300 Å, мелкие поры радиусом около 40-50 Å, и ультрамелкие поры радиусом 2-4 Å. Ультрамелкие поры непроницаемы ни для каких растворенных веществ, кроме воды. Гидравлическая проницаемость ультрамелких пор составляет около 1-2% от общей гидравлической проницаемости. Крупные поры играют важную роль в транспорте макромолекул (размера альбумина и больше) главным образом за счет конвективного потока. Мелкие поры — путь для конвективного и диффузионного транспорта малых и средних молекул. Осмотический поток воды проходит через мелкие и ультрамелкие поры. Количество крупных пор примерно в 12500 раз ниже, чем мелких. Данные о структуре и количестве эквивалентных пор могут быть получены из анализа транспорта жидкости и растворенных веществ в перитонеальном диализе.

Хотя модель широко используется, она упускает одну важную особенность пеитонеального транспорта: кровь находится не в каком-то определенном пространстве, а движется по капиллярам.

Оценка транспортных параметров для малых молекул, включая натрий, может быть выполнена с использованием мембранной модели, в которой мембрана представляется в виде «черного ящика». Это дает информацию о транспорте жидкости и каждого растворенного вещества в отдельности, но для интерпретации транспортных параметров необходима более сложная модель, такая, как модель цилиндрических пор или модель распределения капилляров.

Иллюстрацией такой взаимосвязи между параметрами различных моделей, описывающими одно и то же явление, может служить проблема переноса свободной воды и интерпретация с помощью модели трех пор коэффициента просеивания, рассчитанного с применением мембранной молели.

Важно, что ультрамелкие поры проницаемы только для молекул воды, следовательно, коэффициент просеивания для всех, даже малых растворенных веществ, таких, как натрий, равен нулю. С другой стороны, крупные и мелкие поры практически не создают сопротивления переносу малых веществ, таких как ионы натрия, и коэффициент просеивания для натрия стремится к единице. Таким образом, поток жидкости, QV, может быть описан с помощью следующего уравнения:

$$J_V = J_{V,large} + J_{V,small} + J_{V,ultrasmall}$$

конвективная составляющая потока переноса натрия:

$$J_{conv} = S_{l \text{ axze}} J_{V,l \text{ axze}} C_B + S_{small} J_{V,small} C_B + S_{ultrasmall} J_{V,ultrasmall} C_B$$

где индексы large, small и ultrasmall относятся к характеристикам крупных, мелких и ультрамелких пор соответственно, CB – концентрация натрия в воде плазмы. Для натрия  $Slarge \approx Ssmall \approx 1$ , Sultrasmall = 0.

Коэффициент просеивания S в мембранной модели определяется по уравнению:

$$J_{conv} = SJ_VC_B$$

В итоге получаем:

$$S = \frac{J_{V,l\,\text{arge}} + J_{V,small}}{J_{V}}$$

Таким образом, в данной модели коэффициент просеивания для натрия интерпретируется как доля потока, проходящего через мелкие и крупные поры. Кроме того:

$$1 - S = \frac{Q_{V,ultrasmall}}{Q_{V}}$$

Соотношение QV,ultrasmall/QV показывает долю потока, проходящего через ультрамелкие поры и не содержащего никаких растворенных веществ, то есть свободного от растворенных веществ. Эта величина носит называние доля свободной воды (FWF):

$$FWT = 1 - S$$

То есть, расчет коэффициента просеивания натрия с использованием совместно мембранной модели и модели цилиндрических пор дает значение доли свободной воды.

### Модель распределения капилляров

Кровеносные сосуды (капилляры) располагаются в ткани на разном расстоянии от перитонеальной поверхности (см. рис. 61). Разность концентраций растворенного вещества в крови и диализате приводит к формированию непрерывного профиля концентраций в пределах ткани. Концентрация меняется от концентрации на поверхности ткани CD, равной концентрации в диализате, до концентрации внутри ткани CB, равной в крови. Следовательно, концентрация растворенного вещества вне капилляра зависит от расстояния от этого капилляра до перитонеальной поверхности. Этот факт принимается во внимание в так называемой модели распределения капилляров, но упускается в других математических моделях, таких как мембранная модель и модель цилиндрических пор.

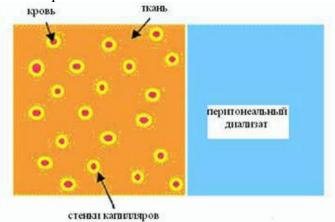


Рис. 61. схематичное изображение модели распределения капилляров для перитонеального транспорта с капиллярами, распределенными внутри ткани на различном расстоянии от поверхности

Модель распределения капилляров описывает профили концентраций растворенного вещества в ткани, с использованием уравнений в частных производных для локального баланса растворенного вещества, при условии плавного распределения растворенного вещества:

$$\frac{\partial (\Theta C_T)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{ST}}{\partial x} + q_{SBTL}$$

где Q – доля пустот, т.е. доля объема ткани, доступная для растворенного вещества, CT – концентрация растворенного вещества в ткани, x – расстояние от поверхности ткани и:

$$j_{ST}(x,t) = -D_T \frac{\partial C_T}{\partial x}(x,t) + S_T j_{VT} C_T(x,t)$$

- поток растворенного вещества через ткани, где DT и ST- коэффициенты диффузии и просеивания растворенного вещества в ткани соответственно; jVT- объемный поток через ткань, и:

$$q_{SBTL}(x,t) = k_B C_B - k_T C_T(x,t) - q_{VL} C_T(x,t)$$

- плотность потока между кровью тканями и лимфой, где kB и kT – параметры переноса через стенки капилляров из крови в ткань и из ткани в кровь соответственно, qVL - плотность потока лимфы.

### 5.3 Производство безалкогольного пива

Производство пива – крайне сложный в технологическом отношении процесс, включающий большое количество стадий. На рис.62 представлена очень упрощенная схема получения пива.



Рис. 62 Последовательность операций при производстве пива

Пиво является очень сложным объектом, в котором большая часть экстрактивных веществ присутствует в виде коллоидных растворов. Химический состав пива колеблется в довольно широком диапазоне в зависимости от типа пива. Это зависит от многих факторов и, несомненно, от того, каким образом будет проведена каждая из стадий производства пива.

В последнее время очень актуальным становится получение безалкогольного пива. Пиво, как ни какой другой пищевой продукт, крайне чувствительно к малейшим изменениям технологии и реагирует на всякое новое сочетание известных и не известных в пивоварении приемов. Поэтому очень сложно произвести безалкогольное пиво, которое по вкусу бы не отличалось от обычного пива.

Известны различные способы производства безалкогольного пива. Одни из них предусматривают какие-либо особые приемы в процессе варки пива, другие -специальную обработку готового пива для удаления спирта. Известен способпроизводства пива с низким содержанием спирта, предусматривающий инактивирование ферментов, ответственных за сбраживание сусла. Этим способом можно добиться значительного снижения содержания спирта. Однако полученное пиво только напоминает этот традиционный продукт, а кроме того, способ очень сложен и дорогостоящ.

Известен способ получения безалкогольного пива, который предусматривает разведение водой сухого сусла и насыщение его диоксидом углерода. Полученный напиток только условно может называться пивом, так как отсутствуют основные процессы - брожение и созревание.

Главным продуктом брожения, содержащимся в пиве, является этиловый спирт, водный раствор которого почти безвкусен и поэтому оказывает небольшое влияние на вкус пива. Значительно более активными в этом отношении являются высшие спирты, образующиеся во время брожения и суммарно обозначаемые термином сивушные масла. Поэтому, чтобы произвести безалкогольное пиво без ущерба для его органолептических показателей, нужно отделить только этиловый спирт, оставив все остальные компоненты. Это позволяет сделать диализ.

Сущность процесса заключается в следующем. Сваренное по традиционной технологии и осветленное пиво с объемным содержанием алкоголя не более 5% перекачивается в модульный блок, в котором распределяется по диализным модулям. Чаще всего в этом процессе применяются половолоконные мембранные аппараты. Пиво протекает внутри волокон, диализат подается противотоком в межволоконное пространство. Этиловый спирт переходит в диализат из-за разности концентраций алкоголя в пиве и диализате. Пиво с пониженным содержанием алкоголя не более 0,5% (по объему) охлаждается, затем насыщается СО2 и через пастеризатор подается на линию розлива. Полученное таким способом безалкогольное пиво имеет высокие органолептические показатели.

В данном случае процесс диализа успешно конкурирует с обратным осмосом, который так же можно применять для получения безалкогольного пиво. Согласно этому способу содержание алкоголя в напитках, полученных путем сбраживания, уменьшают с помощью обратного осмоса с образованием слабоалкогольного концентрата, сохраняющего вкус и аромат алкогольного напитка, использую тонкую пленочную многослойную мембрану, состояшую полисульфонового слоя, полимерного барьерного слоя, изготовленного из полиамина или

полиацетила и волокнистой подкладки. Мембрана пропускает органические соединения с молекулярной массой менее 100 мкм и задерживают летучие компоненты, придающие напитку вкус и аромат. При этом 25-30% алкоголя, содержащегося в напитке, проходят через мембрану. Концентрат с низким содержанием алкоголя собирают после пропускания через мембрану

Однако полученное этим способом пиво содержит достаточно высокий процент спирта. Применение же диализа позволяет получить продукт с гораздо более низким содержанием алкоголя.

Примером пива, произведенного по описанной выше технологии, с применением половолоконных диализных мембран, может служить безалкогольное пиво компании ОАО «Пивоваренная Компания Балтика» марки «Балтика Безалкогольное - 0». Полученное пиво имеет объемную долю спирта не более 0,5%. Высота пены не менее 30 мм при пеностойкости 2 мин.

#### 5.4 Умягчение воды диализом

Возможность применения диализа в умягчение воды основана на эффекте Доннана. В этом случае диализ осуществляют в мембранных аппаратах с ацетатцеллюлозными и нитроцеллюлозными мембранами. Схема процесса представлена на рис 63.

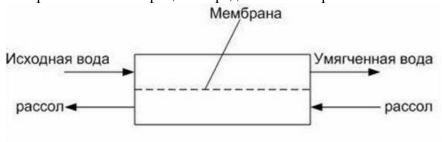


рис. 63. принципиальная схема умягчения воды диализом

Эффективность полупроницаемой мембраны для умягчения воды определяется высокими значениями селективности и водопроницаемости, которые она должна сохранять в течение продолжительного времени работы. Селективность мембраны при умягчении воды диализом можно выразить следующим образом:

$$φ = (Жи - Жy) / Жи$$

где Жу – жесткость умягченной воды, Жи – жесткость исходной воды.

На практике часто используют коэффициент снижения солесодержания Си/Собр. Он наиболее полно отражает изменения, связанные с ее изготовлением или с воздействием внешних факторов.

Существует несколько гипотетических моделей действия полупроницаемых мембран.

Гипотеза гиперфильтрации. Предполагает существование в полупроницаемой мембране пор, пропускающих при диализе ассоцианты молекул воды и гидратированные ионы солей. Основой теоретических разработок явилось положение о том, что через полупроницаемую мембрану вода и растворенные в ней вещества проникают с помощью диффузии и потоков через поры.

Сорбционная модель проницаемости основана на предпосылке, согласно которой на поверхности мембраны и в ее порах адсорбируется слой связанной воды, обладающей пониженной растворяющей способностью. Мембраны будут полупроницаемы, если они хотя бы в поверхностном слое имеют поры, не превышающие по размеру удвоенной толщины слоя связанной жидкости.

Диффузионная модель исходит из предположения, что компоненты системы растворяются в материале мембраны и диффундируют через нее. Селективность мембраны объясняется различием в коэффициентах диффузии и растворимости компонентов системы в ее материале.

Электростатическая теория заключается в следующем. При движении исходной воды в камере с одной стороны селективной (катионообменной) мембраны, а рассола с другой, ионы натрия в случае, когда рассол приготовлен из раствора поваренной соли, мигрируют в мембрану и

далее в исходную воду, а ионы кальция в противоположном направлении, т.е. из жесткой воды в рассол. Таким образом, происходит удаление ионов кальция из исходной воды и замена их не образующими осадка ионами натрия. Одновременно в камерах происходят побочные процессы, сопутствующие процессу диализа: осмотический перенос воды, перенос одноименных ионов, диффузия электролита. Эти процессы зависят от качества мембраны.

Уравнение обмена между ионами [Ca^2+], содержащимися в исходной воде, и ионами [Nam+] в мембране имеет вид:

 $0.5 \text{ Cau } 2+ + x + \text{Nam} + \leftrightarrow 0.5 \text{ Cam}^2 + + xm. + \text{Na} +$ 

Где X, Xм – прочие ионы, содержащиеся в растворе и в мембране.

Константа равновесия:

 $K1 = ([Cam^2 + ]0,5 \text{ X m } [Na+]u)/([Ca^2 + ]u0,5 \text{ Xu } [Nam+])$ 

Уравнение обмена написано для иона кальция, но фактически необходимо учитывать сумму ионов кальция и магния. Равновесие между рассолом и мембраной имеет вид.

 $0.5 \text{ Cap }^2+ + x + \text{Nam} + \leftrightarrow 0.5 \text{ Cam}^2+ + x + \text{Nap} +$ 

 $K2 = ([Cam^2+]0,5 X м [Na+]p)/([Ca^2+]p0,5 Xи [Nam+])$ 

K1 + K2, то  $[Ca^2+]$ и =  $[Ca^2+]$ р  $(Xp^n [Nap+]^2)/(Xu^n [Nau+]^2)$ 

Где n – показатель степени, зависящий от того, какие ионы входят в состав раствора.

Из последнего уравнения можно заключить, что, если в равновесии отношение ионов натрия в рассоле и жесткой исходной воде равно, например, 10, то жесткость исходной воды будет примерно в 100 раз больше, чем в рассоле.

Площадь, м2, поверхности мембраны:

 $A = M/(Kд \Delta Ccp),$ 

Где M – количество вещества, прошедшее через мембрану;  $\Delta$ Cср – движущая сила процесса, т.е. разность концентраций вещества по обе стороны мембраны; Кд – коэффициент массопередачи, определяемый обычно экспериментально или приближенно из выражения:

$$K_{\mathcal{A}} = (1/\beta 1 + \delta/D + 1/\beta 2)^{-1}$$
,

Где  $\beta 1$  и  $\beta 2$  — соответствующие коэффициенты скорости переноса вещества в концентрированном растворе к мембране и от нее в разбавленном;  $\delta$  — толщина мембраны; D — коэффициент диффузии растворенного вещества.

Жесткость умягченной воды после диализа:

$$\mathcal{H}_{y} = C_{u} \left( \frac{Q_{x}}{Q_{p}} + 1 \right) / \left( \frac{Q_{x}C_{u}}{Q_{p}\mathcal{H}_{p}} + \frac{C_{p}}{\mathcal{H}_{p}} \right) - \left( \frac{C_{p}}{\mathcal{H}_{p}} - \frac{C_{u}}{\mathcal{H}_{u}} \right) \exp(-\lambda)$$

$$\lambda = \left( \frac{Q_{x}}{Q_{p}} + 1 \right) \frac{\alpha A L}{v_{x}}$$

Где Си и Ср — концентрация солей в начале аппарата соответственно в исходной воде и в рассоле, мг-экв/л; Qи и Qp — производительность по воде и рассолу, м3/ч; Жи и Жр — жесткости воды и рассола в начале аппарата, мг-экв/л;  $\alpha$  - константа, определяемая свойствами мембраны и растворов; L - длина пути раствора в диализной и рассольной камерах аппарата ,м; Vи — скорость движения воды в камере, м/с.

Экспериментальная проверка уравнения на катионитовых мембранах МКК показала хорошую сходимость результатов. Анализ формулы показывает, что уменьшение скорости движения диализата в камерах аппарата увеличивает эффект умягчения, снижения жесткости умягченной воды прямо пропорционально концентрации рассола.