

УДК 66.0

*Г.Н. Фрейберг*

Московский физико-технический институт (государственный университет)

**Самопроизвольное перетекание дистиллированной воды в раствор сквозь крупнопористую мембрану**

Приведены экспериментальная установка и результаты экспериментальных исследований по самопроизвольному перетеканию дистиллированной воды в раствор сквозь крупнопористую гидрофобную мембрану. Проведенные расчёты на модели позволяют объяснить его природу и отнести этот процесс к осмотическому процессу.

**Ключевые слова:** крупнопористая гидрофобная мембрана, вакуум, давление насыщенного пара воды, самопроизвольное перетекание, осмотический процесс.

Известно [1], что процесс самопроизвольного перетекания дистиллированной воды (ДВ) в раствор сквозь мембрану (осмотический процесс) осуществляется с применением только мелкопористых мембран, размер пор в которых не превышает несколько нанометров. Изготовление и применение таких мембран имеет технические и технологические трудности.

В данной статье приводятся результаты экспериментальных исследований, проведенных на кафедре общей физики МФТИ, из которых следует, что при определённых условиях самопроизвольное перетекание ДВ в раствор сквозь мембрану может осуществляться на мембране с более крупными порами.

Для осуществления этого процесса необходимо выполнение следующих двух условий: 1) в порах мембраны должен быть вакуум; 2) мембрана должна быть гидрофобной в диапазоне действующих гидростатических давлений по обе стороны от мембраны.

На рис. 1 показана принципиальная схема установки, которая была использована для изучения процесса самопроизвольного перетекания ДВ в раствор на крупнопористых мембранах.

Установка для проведения экспериментов состояла из мембраны 1, запаянной в корпус 2, ёмкостей 3 и 4, тонких прозрачных полиэтиленовых трубок 5 и 6, резиновой муфты 7 и иглы 8 для инъекций с запаянным концом и боковым отверстием 9, герметично вставленной в муфту 7 с возможностью перемещения её поперёк без потери герметизации и подсоединения её к форвакуумному насосу посредством переходника 10, и шкалы 11 для измерения перемещения мениска жидкости. Индикаторная трубка 6 диаметром 3,2 мм поднималась до высоты 180 см.

Все элементы установки показаны в исходном положении.

Эксперимент проводился с использованием ДВ и концентрированного раствора соли NaCl. Чтобы исключить влияние гравитации, которое возникает из-за разности плотностей жидкостей, мембрана 1 располагалась горизонтально, раствор соли заполнял ёмкость 4 сверху мембраны 1, дистиллированная вода заполняла ёмкость 3 и через трубку 5 оказывалась снизу мембраны 1. Изменение объёма раствора за счёт самопроизвольного перетекания ДВ сквозь мембрану 1 в раствор фиксировалось по изменению высоты столба жидкости в индикаторной трубке 6.

В качестве мембраны 1 применялись шприцевые гидрофобные мембранные фильтры из политетрафторэтилена PTFE диаметром 13 мм с размером пор 0,2 и 0,45 мкм и диаметром 25 мм с размером пор 0,22 мкм.

Установка позволяла откачать воздух из порового пространства крупнопористой гидрофобной мембраны и сохранять в нём вакуум длительное время (до 53 суток) в процессе экспериментов.

На рис. 2 приведены графики зависимостей высоты столба жидкости в индикаторной трубке от времени, которые происходили за счёт увеличения объёма раствора, обусловленного переходом ДВ в раствор соли сквозь мембрану диаметром 25 мм с размером пор 0,22 мкм.

Из представленных графиков видно, что уровень жидкости в индикаторной трубке постоянно увеличивается, что свидетельствует об увеличении объёма раствора, но наклон графиков в среднем уменьшается.

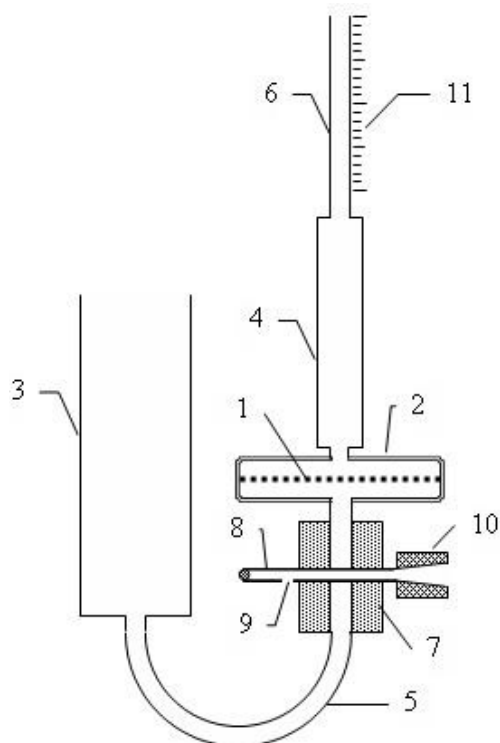


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения экспериментов

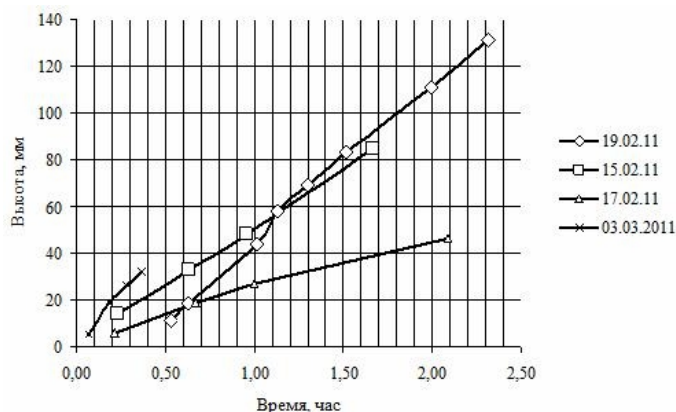


Рис. 2. Изменение высоты столба раствора в индикаторной трубке от времени при самопроизвольном перетекании дистиллированной воды сквозь мембрану в раствор соли

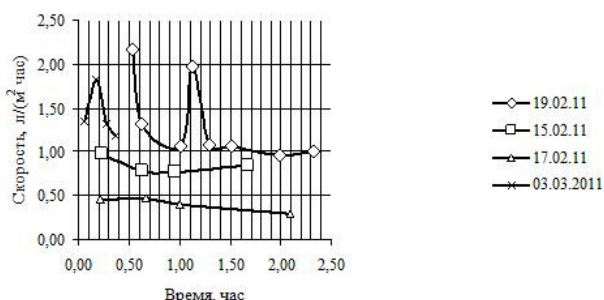


Рис. 3. Зависимость скорости перекачки ДВ от времени, л/м ( $\text{м}^2 \text{ час}$ )

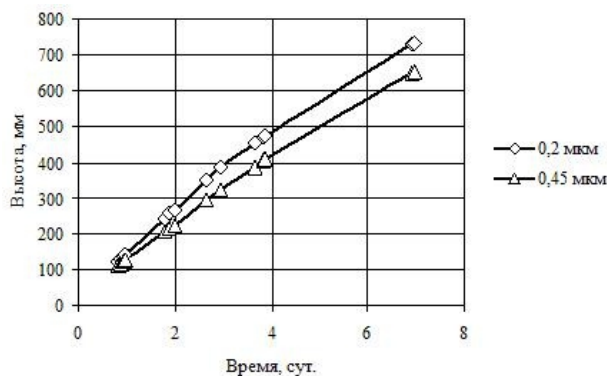


Рис. 4. Зависимость высоты столба жидкости в индикаторной трубке от времени для фильтров с разным размером пор (30.05–06.06.11)

На рис. 3 представлены графики зависимостей скорости перекачки ДВ от времени, полученные путём обработки экспериментальных данных (рис. 2), пересчитанные на единицу площади  $1 \text{ м}^2$ . Из этих графиков видно, что скорость перетекания ДВ уменьшается. Это можно объяснить уменьшением концентрации раствора у поверхности мембраны и увеличением гидростатического давления в растворе за счёт увеличения высоты столба жидкости в индикаторной трубке.

С целью обеспечения постоянства концентрации раствора соли, у поверхности мембраны в процессе проведения последующих экспериментов концентрированный раствор NaCl подавался через иглу в приповерхностную зону мембраны.

Это позволило несколько стабилизировать концентрацию раствора у поверхности мембраны на некотором уровне.

Были проведены сравнительные эксперименты с фильтрами диаметром 13 мм с разной пористостью (0,2 и 0,45 мкм).

Результаты некоторых из них представлены в виде графиков на рис. 4 и 5. На рис. 4 приведены зависимости изменения объёма раствора от времени, на рис. 5 — изменение скорости перетекания ДВ в раствор во время эксперимента.

Как видно из графиков на рис. 4 и 5, скорость перетекания уменьшается по мере увеличения высоты столба жидкости в индикаторной трубке, то есть при увеличении гидростатического давления. Колебания скорости можно объяснить изменением температуры окружающей среды.

Кроме того, из графиков на рис. 4 и 5 видно, что размер пор мало влияет на величину получаемых результатов.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные самого длительного эксперимента (53 суток) по изучению самопроизвольного перехода ДВ в раствор сквозь фильтр диаметром 25 мм с порами 0,22 мкм. В течение эксперимента пришлось два раза сливать раствор, уровень которого поднимался до максимального значения 180 см, постоянно следить за подачей насыщенного раствора соли в область мембраны и доливать ДВ в сосуд 3. Эти результаты свидетельствуют о том, что вакуум в поровом пространстве мембраны и гидрофобность могут сохраняться длительное время.

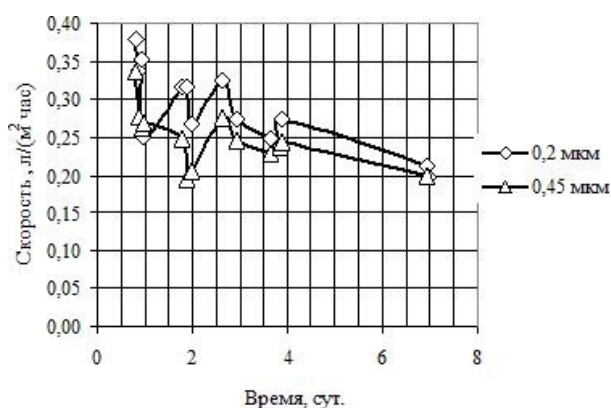


Рис. 5. Зависимость скорости перетекания ДВ от времени для фильтров диаметром 13 мм (30.05–06.06.11)

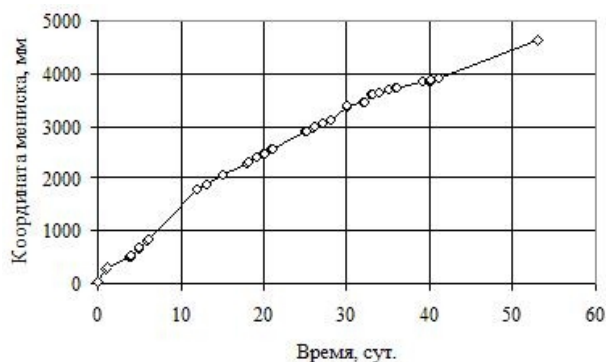


Рис. 6. Зависимость координаты мениска раствора в индикаторной трубке от времени (28.04–20.06.11)

## I. Анализ полученных результатов

Для объяснения осмотического процесса используют несколько теорий: диффузионную, капиллярную, плёночную и др. [1, 2]. Все эти теории основаны на том, что в порах мембраны находится жидкость.

Вместе с тем, как видно из представленных нами результатов, самопроизвольное перетекание дистиллированной воды в раствор, которое можно отнести к осмотическому процессу, происходит на крупнопористой гидрофобной мембране, в порах которой находится вакуум, то есть жидкости в порах нет.

Для понимания сути механизма протекания осмотического процесса в данном случае проведём некоторые оценки, используя модель канала диаметра  $d$  в стенке гидрофобной мембраны толщины  $L$ , представленной на рис. 7.

В расчётах принимаем следующее:

- 1) из порового канала откачан воздух;
- 2) пространство порового канала ограничено слева и справа поверхностями жидкостей (благодаря силам поверхностного натяжения и гидрофобности мембраны);
- 3) пространство порового канала заполнено насыщенными парами воды;
- 4) процесс происходит при постоянной температуре;
- 5) гидростатическое давление по обе стороны от канала равно атмосферному.

В этих условиях концентрация  $n$  молекул воды со стороны ДВ будет больше концентрации  $n_p$  молекул воды со стороны водного раствора, так как по закону Рауля давление  $P$  насыщенного

пара воды над поверхностью чистой воды больше, чем давление  $P_p$  насыщенного пара воды над поверхностью водного раствора.

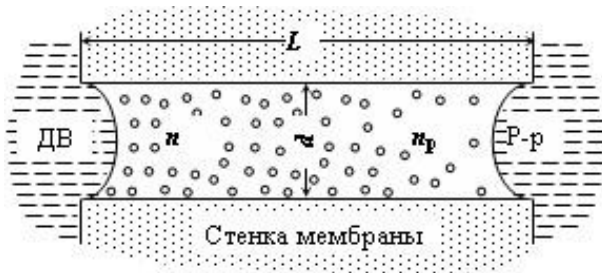


Рис. 7. Модель поры в мембране

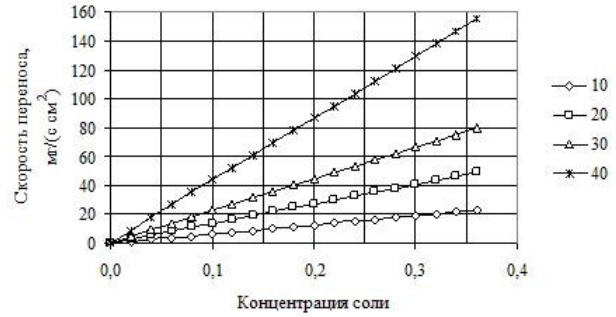


Рис. 8. Скорость  $Q$  переноса воды сквозь мембрану

Поэтому всегда будет существовать градиент концентрации молекул пара, и как следствие этого, вода в виде молекул пара со стороны ДВ будет переходить в сторону водного раствора (слева направо). Это и есть самопроизвольное перетекание (переход) ДВ в раствор сквозь мембрану или осмотический процесс. Если количество раствора ограничено, то концентрация его будет понижаться, концентрация молекул пара у поверхности раствора увеличиваться, градиент концентрации и скорость перетекания воды в раствор уменьшаться. Процесс перетекания воды остановится только тогда, когда градиент концентрации молекул пара станет равен нулю.

Иными словами, остановить этот процесс может либо выравнивание концентраций с двух сторон от мембраны, либо повышение давления со стороны раствора до осмотического, величина которого определяется концентрацией раствора у поверхности мембраны. При этих условиях давление насыщенных паров воды в поровом канале со стороны раствора становится равным давлению насыщенных паров воды у поверхности ДВ.

Проведём оценку скорости процесса самопроизвольного переноса воды в виде пара от поверхности ДВ к поверхности раствора через вакуумное пространство поры и сравним расчёты с экспериментальными результатами.

По закону Рауля давление  $P_p$  насыщенных паров над раствором определяется через давление  $P$  насыщенных паров воды над дистиллированной водой по формуле

$$P_p = N_B \cdot P, \quad (1)$$

где  $N_B$  — мольная доля воды в растворе, определяемая через концентрацию  $C$  соли в воде и молекулярные массы соли  $\mu_c$  (58,5 г/моль) и воды  $\mu_B$  (18 г/моль) по формуле

$$N_B = 1/(1 + K \cdot C \cdot \mu_B / ((1 - C) \cdot \mu_c)), \quad (2)$$

где коэффициент  $K$  учитывает диссоциацию молекул соли. Для раствора соли NaCl коэффициент  $K = 2$ .

Так как давление газа пропорционально концентрации газа, то из (1) следует, что концентрация  $n_p$  насыщенных паров воды над поверхностью раствора выразится через концентрацию  $n$  насыщенных паров воды над поверхностью ДВ по формуле

$$n_p = N_B \cdot n. \quad (3)$$

Количество молекул  $Z$  и  $Z_p$ , вылетающих с единиц поверхностей ДВ и раствора соответственно за 1 секунду, определяются (3):

$$Z = (1/4)V_{cp} \cdot n \quad \text{и} \quad Z_p = (1/4)V_{cp} \cdot n_p, \quad (4)$$

где  $V_{cp}$  — средняя скорость молекул воды.

Разность  $\Delta Z$  количества молекул, определяющих поток молекул в сторону раствора, находится по формуле

$$\Delta Z = (1/4)V_{cp} \cdot (n - n_p) = (1/4)V_{cp} \cdot (1 - N_B) \cdot n. \quad (5)$$

Окончательно скорость  $Q$  самопроизвольного переноса воды в виде молекул пара по массе от поверхности ДВ к поверхности раствора через вакуумное пространство поры определится по формуле

$$Q \approx (1/4) \cdot \mu_v V_{cp} \cdot (1 - N_v)n/N_A, \quad (6)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $6 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Величина  $Q$  выражается через концентрацию  $n$  насыщенного пара, величина которого очень сильно зависит от температуры  $T$ .

В расчётах использовались зависимость давления насыщенного пара над плоской поверхностью воды от температуры, полученная теоретически на основании уравнения Клаузиуса–Клапейрона, сверенная с экспериментальными данными многих исследователей и рекомендованная для метеорологической практики Всемирной метеорологической организацией (ВМО):

$$\ln P = -6094,4692T^{-1} + 21,1249952 - 0,027245552T + 0,000016853396T^2 + 2,4575506 \ln T \quad (7)$$

и зависимость концентрации  $n$  газа от его давления  $P$ :

$$n = n_L \cdot (P/P_o), \quad (8)$$

где  $n_L = 2,7 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  — концентрация воздуха при нормальных условиях,  $P_o$  — атмосферное давление.

Для некоторых температур  $T$  среды при помощи (6) и (7) получены необходимые данные для расчёта величины  $Q$  по (6). Результаты этих расчётов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Расчитанные значения давления  $P$  и величины  $n/N_a$  для некоторых температур  $T$**

Температура $T$ , К	283	293	303	313
Температура $T_c$ , °С	10	20	30	40
$P$ , Па	1216	2317	4209	7322
$P$ , Торр	9,14	17,4	31,6	55,1
$P/P_o$ ( $P_o = 101325$ Па)	0,0120	0,0229	0,0416	0,0723
$n/N_a$	5,38 E-07	1,03 E-06	1,86 E-06	3,24 E-06

Слабую зависимость средней скорости  $V_{cp}$  молекул воды от температуры не учитывали ( $V_{cp} \sim \sqrt{T}$ ), а приняли для оценки  $V_{cp} = 5 \cdot 10^4$  см/с.

Таким образом, по (6) были проведены расчёты для температур 10, 20, 30 и 40°С в диапазоне концентраций соли NaCl (0 div 0,36). Результаты расчётов представлены в виде графиков на рис. 8. Соответствующие значения скорости  $Q$  переноса молекул воды по массе через вакуум в поровом пространстве можно считать предельными при условии, что вся поверхность мембраны участвует в испарении, а толщина мембраны равна нулю.

Ясно, что реальная скорость перехода молекул воды сквозь мембрану должна быть существенно меньше.

В наших экспериментах (см. рис. 3) была получена скорость переноса ДВ менее 2 л/(м $^2$  · час)  $\approx 58 \cdot 10^{-5}$  мл/(с · см $^2$ ), что эквивалентно  $Q_{экс} \approx 0,058 \cdot$  мг/(с · см $^2$ ). Так как температура в помещении во время экспериментов изменялась в пределах 18 div 27°С, то эта величина вполне укладывается в диапазон теоретических оценок с учётом условий эксперимента.

Кроме этого, графики на рис. 8 показывают, насколько важно измерять температуру процесса, так как она существенно влияет на скорость переноса ДВ. Увеличение температуры мембраны на 10 градусов может привести к увеличению скорости в два раза при одной и той же концентрации раствора.

Необходимо подчеркнуть, что существование вакуума в поровом пространстве возможно только в том случае, если эквивалентный диаметр  $d$  пор в гидрофобной мембране меньше максимально возможного  $d_{max}$ , определяемого по максимальному рабочему давлению  $P$  у поверхности мембраны и минимальному коэффициенту  $\sigma$  поверхностного натяжения для участвующих в процессе растворов по формуле

$$d_{max} = 4\sigma/P. \quad (9)$$

Для воды ( $\sigma \sim 50$  дин/см) при атмосферном давлении ( $P = 10^5$  Па)  $d_{\max} \sim 2$  мкм.

**Выводы.** Проведенные эксперименты и теоретические оценки показали возможность проведения осмотического процесса через вакуум в поровом пространстве крупнопористой гидрофобной мембраны, эквивалентный диаметр пор которой ограничен только сверху, что позволит расширить ассортимент применяемых мембран в осмотических процессах.

### Литература

1. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. — М.: Химия, 1978.
2. *Кочаров Р.Г.* Теоретические основы обратного осмоса: учебное пособие. — М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
3. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1979.

*Поступила в редакцию 02.09.2011.*