

УДК 544.034.24; 536.423.1; 621.039.332.4

ДИСТИЛЛЯЦИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ ГИДРОФИЛЬНЫХ МЕМБРАН

© 2025 г. А. Н. Филиппов^{1,*}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра высшей математики, лаборатория “Физико-химическая гидродинамика двухфазных течений в пористых средах”,

Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991, Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 03.02.2025

После доработки 25.02.2025

Принята к публикации 02.04.2025

Разработана математическая модель мембранный дистилляции водных растворов органических веществ (спиртов) с помощью гидрофильных мембран. Мембрана моделируется как капиллярно-пористое тело, все поры которого являются прямолинейными капиллярами одинаковой длины и радиуса. Исследование проведено для умеренно интенсивных процессов, когда радиус кривизны мениска цилиндрической поры превосходит радиус капилляра, то есть не происходит заглубления фронта испарения. Получена аналитическая формула, проведено ее параметрическое исследование и выявлено экстремальное поведение коэффициента задержания наиболее задерживаемого мембранный компонента смеси в зависимости от концентрации пара растворителя в сдувающем потоке газа, что качественно соответствует поведению этого коэффициента в процессе первапорации водных растворов этанола с помощью сшитых гидрофильных пуллулановых мембран и гидрофильных хитозановых мембран, а также хитозановых мембран, сшитых глутаровым альдегидом.

Ключевые слова: дистилляция, коэффициент задержания, фактор разделения, капиллярно-пористое тело, гидрофильная мембрана, водно-этаноловая смесь

DOI: 10.31857/S2218117225010039, **EDN:** LBAEGI

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что среди методов мембранныго разделения жидких органических смесей, в том числе азеотропных, наиболее предпочтительными являются те, где используется испарение через мембрану (perévaporation) [1]. Отметим, что Урагами впервые предложил метод, в котором с рабочей стороной мембранны контактирует не жидккая смесь, а пар, и назвал его “evaporation” – **эвапомиция**, то есть evaporation + permeation (испарение + проникновение пара через мембрану) [2]. Упомянутый метод дает увеличение фактора разделения воды и этанола примерно на два порядка по сравнению с первапорацией [3, 4], однако на порядок ниже плотность потока через мембрану. По-видимому, последнее обстоятельство воспрепятствовало интенсивному развитию этого метода. В первой из вышеупомянутых работ Урагами также впервые предложил

создавать гидрофильно-гидрофобные мембранны, меняя соотношение между гидрофильным метакрилатом полиэтиленгликоля и гидрофобным бензилметакрилатом при их объемной сополимеризации в пористой подложке (фильтровальной бумаге, зажатой между двумя стеклами). Скорость проникновения водно-этаноловой смеси, как в случае первапорации, так и в случае эвапомиции, возрасала с увеличением доли гидрофильного ПЭГ в сополимерной мемbrane, что объяснялось повышением ее набухания. Однако набухание при контакте с паром было значительно меньшим и поэтому увеличивало селективность мембранны – водяной пар проникал в пермеат более интенсивно. При этом было отмечено, что структура противоположных поверхностей мембранны существенно различалась. Селективными свойствами обладал тонкий поверхности слой, примыкающий к пермеату, который разрушался при набухании мембранны

за счет подвода спирта. Как известно, первапорация отличается от мембранный дистилляции тем, что в первом процессе используется непористая полимерная мембрана или молекулярно-пористая неорганическая мембрана типа цеолитной, а во втором – пористая, как правило, гидрофобная мембрана, проницаемая для пара и непроницаемая для несмачивающих жидкостей. Однако это идеальный случай – в реальности же мембрана может обладать как гидрофильтральными, так и гидрофобными свойствами. Следует отметить, что идея Урагами о придании мембранам гидрофильтрально-гидрофобных свойств получила в настоящее время развитие в виде создания для дистилляции двухслойных гидрофильтрально-гидрофобных мембран, имеющих гидрофильтральный слой, контактирующий с питающим раствором и интенсифицирующий доставку смеси к границе второго, тонкого гидрофобного слоя, в котором происходит разделение паровых компонентов смеси [5]. Таким образом, в нулевом приближении при моделировании процесса дистилляции мембрану можно считать гидрофильтральной, но имеющей разные физико-химические свойства отдающей и принимающей поверхности, учитываемые различием в коэффициентах равновесного распределения. В данной работе мы будем рассматривать вариант мембранный дистилляций с воздушным зазором (air gap membrane distillation) [6], исключая из рассмотрения этап конденсации газа из пермеата. При этом, вследствие гидрофильтральности мембраны, как было сказано выше, испарение происходит на отдающей стороне мембраны в пермеат, обдуваемый потоком газа с задаваемыми концентрациями компонентов смеси. Движущими силами этого процесса разделения бинарных смесей являются градиент капиллярного давления, возникающий из-за наличия мениска на концах пор со стороны горячей поверхности мембраны и обеспечивающий постоянный подвод жидкости к испаряющей поверхности, а также разность концентраций паров этих компонентов между межфазной границей диффузационного слоя мембрана–пермеат и сдувающим потоком, позволяющая за счет дополнительной диффузии отбирать пар определенного состава. В этом смысле рассматриваемая схема процесса мембранный дистилляции может быть также отнесена и к варианту мембранный дистилляции с продувочным газом (sweep gas membrane distillation) [7]. Использование пористых мембран в дистилляции позволяет существенно (на порядок) увеличить трансмембранные потоки разделяемых веществ по сравнению с термопервапорацией через нанопористые мембранные типа ПДМС или ПТМСП [6], то есть

увеличить производительность процесса. Другие преимущества мембранный дистилляции с воздушным зазором включают отсутствие контакта жидкого пермеата с мембраной, низкие тепловые потери и меньшую склонность к загрязнению. Отметим, что в нашей недавней работе [8] была предложена одномерная математическая модель стационарной термопервапорации водно-органической смеси через непористую гидрофобную мембрану, верифицированная на ряде известных экспериментальных данных. Там же было показано, что расположение фронта испарения на питающей стороне мембран или на стороне пермеата практически не влияет на результат. Однако это может быть не так в случае пористых мембран с относительно большими потоками разделяемых веществ. В любом случае скорость подвода жидкой смеси к испаряющей поверхности гидрофильтральной мембранны выше, чем у гидрофобной.

Цель данной работы – предложить простую, но эффективную одномерную стационарную модель процесса дистилляции водно-органических смесей на традиционных обратноосмотических гидрофильтральных мембранах для расчета коэффициента задержания органического компонента, фактора разделения и первапорационного индекса разделения (PSI) в зависимости от параметров мембранный системы, разделяемой смеси и процесса. Практическая значимость полученных в работе формул для указанных коэффициентов заключается в возможности обоснованного выбора оптимального сочетания параметров процесса, приводящих к наблюдаемому в экспериментах максимальному значению индекса PSI в зависимости от процентного содержания органического компонента в питающей смеси.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе мембрана моделируется как капиллярно-пористое тело (все поры являются прямолинейными капиллярами одинаковой длины h и радиуса r_c). Исследование проводится для умеренно интенсивных процессов, когда радиус r кривизны мениска цилиндрической поры превосходит радиус капилляра r_c (в случае $r = r_c$ начнется заглубление фронта испарения и решение усложняется, так как необходимо решать совсем другую краевую задачу). Схема процесса в одномерном стационарном приближении показана на рис. 1. Здесь 0 – область интенсивного перемешивания раствора неэлектролита постоянной концентрации примеси C_0 ; 1 – неперемешиваемый (ламинарный) подслой жидкости; 2, 3 – исходная гидрофильтральная обратноосмоти-

ческая (ОО) мембрана с порами радиуса r_c ; 4 – неперемешиваемый подслой в газе за мембраной; 5 – пар растворителя (воды) концентрации $\bar{C}_0 = \text{const}$. В дальнейшем нижний индекс „с“ будет относиться к капилляру.

Будем считать, как обычно, линейной связь между скоростью v подвода жидкости к испаряющей поверхности мембранны $x = h$ и перепадом давления Δp на ней:

$$v = K\Delta p, \quad (1)$$

где K – коэффициент проницаемости мембранны, причем трансмембранный перепад давления равен капиллярному:

$$\Delta p = p_c = 2\sigma/r. \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение жидкости, r – неизвестный радиус мениска (рис. 1). Используя (2), уравнение (1) перепишется в виде:

$$v = 2\sigma K/r. \quad (1')$$

Согласно формуле Кельвина, в предположении идеальности газа, концентрация пара растворителя над мениском равна:

$$\bar{C} = \bar{C}_s \exp\left(-\frac{2\sigma\vartheta}{RT_r}\right), \quad (3)$$

где \bar{C}_s ($\text{кг}/\text{м}^3$) – концентрация насыщенного пара растворителя над плоской поверхностью жидкости

сти, ϑ – его молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Отметим, что в формуле (3) и в дальнейшем величины, относящиеся к пару растворителя, помечаются чертой сверху.

Для скорости переноса пара жидкости в пограничном слое 4 (рис. 1) в стационарном процессе имеем:

$$\bar{v} = \frac{d\Delta\bar{C}}{\delta_1\rho_v}, \quad (4)$$

где d – коэффициент диффузии молекул растворителя в газообразном состоянии; $\Delta\bar{C} = \bar{C} - \bar{C}_0$ – разность концентраций растворителя в газе, $\bar{C} = \bar{C}(h+0)$, $\bar{C}_0 = \bar{C}(h+\delta_1)$, ρ_v – плотность пара, δ_1 – толщина диффузационного слоя в пермеате.

Используя соотношение (3), зависимость (4) перепишется в следующем виде:

$$\bar{v} = \frac{d}{\delta_1\rho_v} \left(\bar{C}_s \exp\left(-\frac{2\sigma\vartheta}{RT_r}\right) - \bar{C}_0 \right). \quad (5)$$

Записывая условие материального баланса при переходе через границу жидкость–пар, будем иметь

$$\bar{v} = m \frac{\rho_l}{\rho_v} v, \quad (6)$$

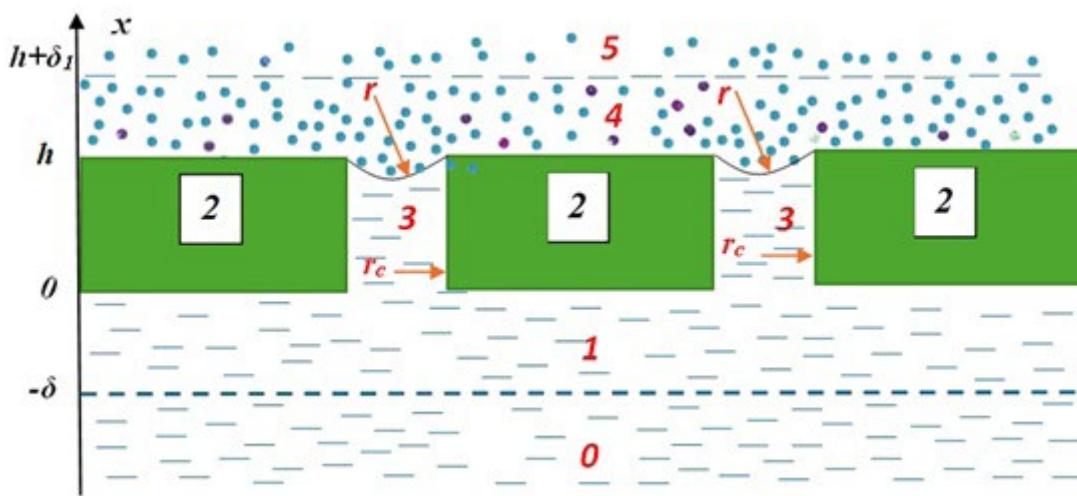


Рис. 1. Схема процесса дистилляции: 0 – область интенсивного перемешивания постоянной концентрации компонентов смеси; 1 – область концентрационной поляризации; 2, 3 – ОО мембрана с порами одинакового радиуса r_c ; 4 – диффузионный слой в пермеате; 5 – область парообразных продуктов в пермеате (сдувающий поток).

где m – пористость мембранны, ρ_l – плотность жидкости. Подставляя выражение для скорости испарения (6) в уравнение (5) и учитывая зависимость (1/), получим неявное уравнение для определения эффективного (осредненного по всем порам-капиллярам мембранны) радиуса кривизны мениска:

$$\frac{d}{\delta_1} \left(\bar{C}_s \exp \left(-\frac{2\sigma\vartheta}{RT r} \right) - \bar{C}_0 \right) = m \rho_l \frac{2\sigma K}{r}. \quad (7)$$

С помощью введения следующих безразмерных переменных и величин:

$$z = \frac{2\sigma\vartheta}{RT r}, \bar{\alpha} = \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_s} < 1, \bar{\beta} = \frac{\delta_1 m \rho_l RT K}{d\vartheta \bar{C}_s},$$

уравнение (7) примет более компактный вид:

$$\exp(-z) = \bar{\alpha} + \bar{\beta}z. \quad (7)$$

Анализ уравнения (7) показывает, что оно всегда имеет единственное решение $z_* < z_0 = -\ln \bar{\alpha}$, которое уменьшается с ростом температуры (рис. 2). Кроме того, поскольку для умеренно интенсивных процессов $r > r_c$, то должно быть также выполнено неравенство $z < z_c = \frac{2\sigma\vartheta}{RT r_c}$, а значит, вследствие соотношения (1/), скорость подвода раствора к испаряющей поверхности мембранны не может быть больше некоторого критического значения

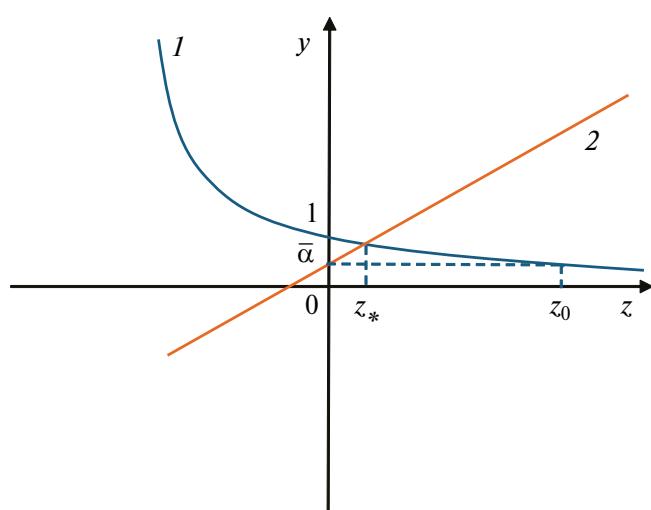


Рис. 2. Схематичное изображение расположения корня $z_* < z_0 = -\ln \bar{\alpha}$ уравнения (7): линия 1 – экспонента $y = \exp(-z)$, линия 2 – прямая $y = \bar{\alpha} + \bar{\beta}z$.

$v < v_c = \frac{2\sigma K}{r_c}$. Отметим также, что уравнение (7) не может иметь решения $z = 0$ (если только $\bar{C}_0 \neq \bar{C}_s$), соответствующего плоскому мениску ($r = +\infty$) и нулевой скорости испарения \bar{v} .

Для примеси (органического вещества), частично задерживаемой мембранны, запишем выражения для постоянных потоков в области концентрационной поляризации I толщины δ :

$$J = vC - D \frac{dC}{dx}, \quad (8)$$

и в области мембранны 2 толщины h (в приближении гомогенной модели):

$$J = \alpha_m vC - D_m \frac{dC}{dx}, \quad (9)$$

где C – концентрация примеси в соответствующей области, D и D_m – коэффициенты диффузии молекул примеси в объемном растворе и мемbrane соответственно, α_m – отличие средней скорости молекул примеси в мембране от средней скорости растворителя, x – нормальная к рабочей поверхности мембранны координата (рис. 1).

Считая, что в области 0 интенсивного перемешивания раствора концентрация примеси C_0 поддерживается постоянной, получаем следующее условие на границе областей 0 и I :

$$C = C_0 \text{ при } x = -\delta. \quad (10)$$

На межфазной границе $x = 0$ должно быть выполнено стандартное условие равенства химических потенциалов примеси по обе ее стороны [9]:

$$C(-0) = C(+0)\gamma, \quad (11)$$

где $\gamma = \exp(\Phi)$ – коэффициент равновесного распределения молекул примеси в порах мембранны, Φ – потенциал неспецифического (молекулярного) взаимодействия молекул примеси со стенками пор мембранны, выраженный в единицах $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). Предположим, в первом приближении, что γ не зависит от температуры. Однако, согласно теории Ван-Лаара для описания фазовых равновесий жидких смесей [10], равенство (11) выполнено лишь в случае малых концентраций растворенного вещества, что может нарушаться в зоне концентрационной поляризации перед мембранны. Согласно Ван-Лаару, химический потенциал растворенного вещества можно представить в виде [10, с. 691]:

$$\mu = \mu_0 + \ln y + \Delta u^0 (1 - y)^2, \quad (12)$$

где величины μ , μ_0 (стандартный химический потенциал) и Δu^0 (энергия взаимообмена) выражены в единицах RT , причем Δu^0 может быть любого знака, y — мольная доля растворенного вещества (примеси), $y = N/(N_p + N)$, N — число молекул растворенного вещества, N_p — число молекул растворителя (в растворе). Переходим к концентрациям. Объем раствора равен $V = (N_p \vartheta_p + N \vartheta)/N_A$, где ϑ_p — молярный объем растворителя, N_A — число Авогадро. Тогда молярная концентрация растворенного вещества равна $C = N/(N_A V)$ и получаем

$$\begin{aligned} y &= \vartheta_p N / (N_p \vartheta_p + N \vartheta + N \vartheta_p - N \vartheta) = \\ &= \frac{N}{VN_A} \frac{\vartheta_p}{1 - (\vartheta - \vartheta_p) \frac{N}{VN_A}} = \vartheta_p \frac{C}{1 - (\vartheta - \vartheta_p) C}. \end{aligned}$$

Следовательно, подставляя последнее полученное выражение в (12), имеем

$$\mu = \mu_0 + \ln \frac{C \vartheta_p}{1 - (\vartheta - \vartheta_p) C} + \Delta u^0 \left(\frac{1 - \vartheta C}{1 - (\vartheta - \vartheta_p) C} \right)^2 \quad (13)$$

Полагая

$$|\vartheta - \vartheta_p| C \ll 1, \quad (14)$$

из (13) получаем приближенное выражение для химического потенциала

$$\begin{aligned} \mu &\approx \mu_0 + \ln(C \vartheta_p) + \Delta u^0 (1 - \vartheta C)^2 = \\ &= \bar{\mu}_0 + \ln C + \beta_1 C - \beta_2 C^2 \quad , \end{aligned} \quad (15)$$

где обозначено

$$\bar{\mu}_0 = \mu_0 + \Delta u^0 + \ln \vartheta_p, \beta_1 = -2\vartheta \Delta u^0, \beta_2 = -\vartheta^2 \Delta u^0, \quad (16)$$

причем β_1 и β_2 одного знака. Таким образом, на границе $x = 0$ имеем:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_0 + \ln C(-0) + \beta_1 C(-0) - \beta_2 C^2(-0) = \\ = \bar{\mu}_0 + \ln C(+0) + \beta_1 C(+0) - \beta_2 C^2(+0) + \Phi, \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$C(-0) \exp(\beta_1 C(-0) - \beta_2 C^2(-0)) = C(+0) \gamma. \quad (11')$$

Отметим, что в случае $\Delta u^0 = 0$, условие (11') переходит в (11). Для упрощения выкладок положим в показателе экспоненты $C(-0) \approx C_0$, тогда из (11') следует упрощенное граничное условие

$$C(-0) \approx C(+0) f(C_0) \gamma, \quad (11'')$$

где введена вспомогательная функция

$$f(C_0) = \exp(-\beta_1 C_0 + \beta_2 C_0^2). \quad (17)$$

Поскольку β_1 и β_2 одного знака, то при $\beta_1 > 0$ ($\Delta u^0 < 0$) функция $f(C_0)$ убывает при малых концентрациях, достигает минимума при $C_0 = \frac{\beta_1}{2\beta_2} = \frac{1}{\vartheta}$ и бесконечно растет при больших C_0 . Если же $\beta_1 < 0$ ($\Delta u^0 > 0$), то $f(C_0)$ проходит через максимум при $C_0 = \frac{\beta_1}{2\beta_2} = \frac{1}{\vartheta}$ и затем стремится к нулю при больших концентрациях. В случае водного раствора тростникового сахара, например, имеем $\Delta u^0 = -7$ (в единицах $k_B T$ [7, с. 693]), $\vartheta^{-1} = 4.636$ моль/л, что означает убывание $f(C_0)$ при обычных концентрациях ($\beta_1 > 0$). В противном случае, когда $\Delta u^0 > 0$, $f(C_0)$ будет расти. Достижение функцией $f(C_0)$ экстремумов маловероятно в том и другом случаях, так как такие большие концентрации растворенного органического вещества (несколько молей на литр) не используются в дистилляции. Отметим также, что использованное при выводе формулы (11'') условие (14) в случае водного раствора сахара выполнено, так как $\vartheta_p = 0.018$ л/моль, и поэтому получаем $C \ll 5$ моль/л.

На испаряющей поверхности мембранны $x = h$ справедливо следующее граничное условие:

$$C(h-0) \gamma = C(h+0), \quad (18)$$

где $C(h+0) = J/v$ — концентрация растворенного вещества (примеси, в качестве которой, вообще говоря, может выступать как вода, так и органическое вещество — спирт, например, в зависимости от точки зрения на процесс) на границе $x = h$ со стороны области 3 в гипотетическом случае жидкого состояния растворителя в этой области. Вводя фактор концентрирования примеси по формуле:

$$k = \frac{J}{vC_0} \quad (19)$$

и разрешая потоковое уравнение (8) относительно неизвестной концентрации примеси, с учетом граничных условий (10), (11'') будем иметь:

$$C(+0) = C_0 \frac{k + (1 - k)\exp(v\delta/D)}{\gamma f(C_0)}. \quad (20)$$

Аналогично, разрешая уравнение (9) с учетом условия (18), получим:

$$C(h+0) = \gamma C_0 \left(\frac{k}{\alpha_m} + \left(\frac{k + (1 - k)\exp(v\delta/D)}{\gamma f(C_0)} - \frac{k}{\alpha_m} \right) \exp(\alpha_m v h / D_m) \right), \quad (21)$$

где $C(h+0)$ – концентрация примеси в области 3, если бы примесь находилась в жидким состоянии в растворе.

Зададим связь между $C(h+0)$ и реальной концентрацией примеси в газообразном состоянии C_g в области 3 с помощью закона Генри [10, с. 624]:

$$C_g = \lambda C(h+0), (\lambda = \text{const}). \quad (22)$$

В области 3 поток примеси состоит только из диффузионной части:

$$J = \frac{D_g (C_g - C_{g0})}{\delta_1}, \quad (23)$$

где D_g – коэффициент диффузии молекул примеси в паре, C_{g0} – постоянная концентрация примеси в обдувающем потоке газа (область 4):

$$C_g(h + \delta_1) = C_{g0}. \quad (24)$$

Следует отметить, что оптимальным является вариант, когда $C_{g0} = 0$ (примесь в обдувающем потоке газа отсутствует).

Используя соотношения (19), (21)–(24), легко получить выражение для неизвестного коэффициента концентрирования примеси:

$$k = \frac{1 - \omega f(C_0)/\lambda \exp(-Pe - Pe_m)}{1 + (\bar{\gamma}f(C_0) - 1) \left(1 - f(C_0) \frac{\bar{\gamma} - Pe_g/\lambda}{\bar{\gamma}f(C_0) - 1} \exp(-Pe_m) \right) \exp(-Pe)}, \quad (25)$$

где введены новые безразмерные параметры:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{C_{g0}}{C_0}, \bar{\gamma} = \frac{\gamma}{\alpha_m}, Pe = \frac{v\delta}{D}, \\ Pe_m &= \frac{\alpha_m v h}{D_m}, Pe_g = \frac{v\delta_1}{D_g}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь введен внешний критерий Пекле Pe , с помощью которого из (26), очевидно, следует,

$$Pe_m = \alpha_m \frac{D}{D_m} \frac{h}{\delta} Pe \equiv sPe;$$

$$Pe_g = \frac{D}{D_g} \frac{\delta_1}{\delta} Pe \equiv \eta \Delta Pe, \quad (27)$$

где обозначено: $H = \frac{h}{\delta}$, $\Delta = \frac{\delta_1}{\delta}$, $\eta = \frac{D}{D_g}$, $\theta = \alpha_m \frac{D}{D_m}$, $s = \theta H$. С учетом последних обозначений выражение для k может быть переписано в следующей форме:

$$k = \frac{1 - (\omega f/\lambda) \exp(-(1+s)Pe)}{1 + (\bar{\gamma}f - 1) \left(1 - f \frac{\bar{\gamma} - \eta \Delta Pe/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} \exp(-sPe) \right) \exp(-Pe)}. \quad (28)$$

Если примесь в обдувающем потоке газа отсутствует ($\omega = 0$), то формула (28) приобретает следующий вид:

$$k = \frac{1}{1 + (\bar{\gamma}f - 1) \left(1 - f \frac{\bar{\gamma} - \eta \Delta Pe/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} \exp(-sPe) \right) \exp(-Pe)}. \quad (29)$$

При этом коэффициент задержания примеси равен:

$$\varphi_s = 1 - k = 1 - \frac{1}{1 + (\bar{\gamma}f - 1) \left(1 - f \frac{\bar{\gamma} - \eta\Delta Pe/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} \exp(-sPe) \right) \exp(-Pe)}. \quad (30)$$

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ формулы (29) показывает, что зависимость $k(Pe)$ имеет минимум при $Pe = Pe_{ext}$, где Pe_{ext} находится из трансцендентного уравнения:

$$\exp(sPe_{ext}) = f \frac{(1+s)\bar{\gamma} + \eta\Delta/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} - f \frac{(1+s)\eta\Delta/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} Pe_{ext}, \quad (31)$$

$$\text{причем } 0 < Pe_{ext} < \frac{\bar{\gamma}\lambda}{\eta\Delta} + \frac{1}{1+s}.$$

Из формул (28) и (29) следует, что при стремлении к нулю скорости подвода жидкости к испаряющей поверхности ($Pe \rightarrow 0$) коэффициент k неограниченно возрастает, т.е. наблюдается многократное концентрирование примеси в области за мембраной. В то же время при неограниченном возрастании скорости v ($Pe \rightarrow \infty$) коэффициент $k \rightarrow 1$, то есть разделение отсутствует. Однако, как было отмечено выше, скорость подвода смеси к испаряющей поверхности ограничена и ее предельное значение зависит от радиуса пор-капилляров мембранны: $v < v_c = \frac{2\sigma K}{r_c}$. Характерный график зависимости $k(Pe)$ показан на рис. 3.

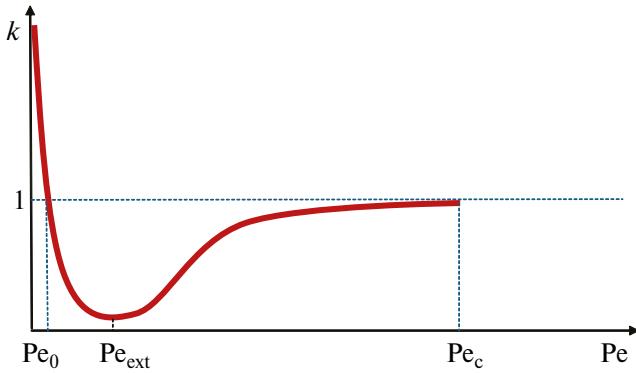


Рис. 3. Схематичное поведение коэффициента концентрирования молекул примеси в пермеате: $\bar{\gamma} > 1$,

$$Pe_c = \frac{v_c \delta}{D} = \frac{2\sigma \delta K}{Dr_c}.$$

Обозначим через Pe_0 такое значение критерия Пекле, при котором селективное разделение отсутствует, т.е. $k = 1$ и коэффициент задержания примеси $\varphi_s = 1 - k = 0$. Тогда это значение найдется из следующего уравнения:

$$\exp(sPe_0) = \frac{\bar{\gamma}f}{\bar{\gamma}f - 1} - \frac{f\eta\Delta/\lambda}{\bar{\gamma}f - 1} Pe_0, \quad (32)$$

имеющего единственный корень при произвольных значениях s , η , Δ и $\bar{\gamma}$. На рис. 4 показаны зависимости коэффициента задержания $\varphi_s = 1 - k$ от числа Пекле для четырех значений параметра f (0.1 – кривая 1, 0.5 – кривая 2 и 2 – кривая 3, 0.15 – кривая 4), рассчитанных по формуле (30). Значения других параметров, характерные для системы и процесса, приведены в подрисуночной надписи. В соответствии с формулой (17), значения f , меньшие единицы (это кривые 1, 2 и 4), характерны для примесей, для которых $\beta_1, \beta_2 > 0$ ($\Delta u^0 < 0$) – например, упомянутой выше сахарозы. В этом случае при большей концентрации примеси в питающем растворе (кривая 1) может наблюдаться ее концентрирование в пермеате при всех физически приемлемых значениях числа Пекле.

При уменьшении концентрации примеси C_0 в питающем растворе (кривая 2) пермеат обед-

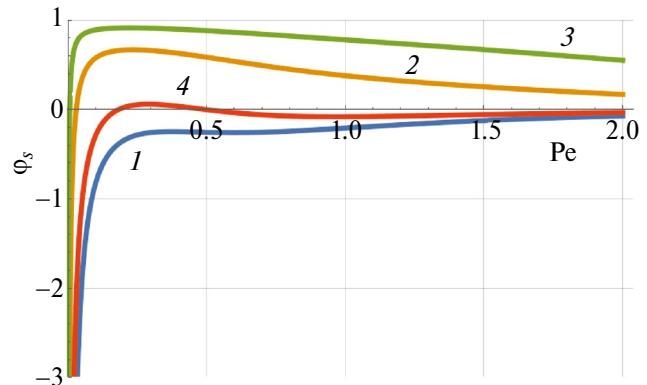


Рис. 4. Зависимости коэффициента задержания φ_s от числа Пекле Pe при

$$f = 0.1 (1), 0.5 (2), 2 (3), 0.15 (4); \bar{C}_{g0} = 0, \bar{\gamma} = 5, \eta = 10, \Delta = 1, \lambda = 0.2, s = 5.$$

няется примесью, начиная уже с весьма малых чисел Пекле. В случае $\beta_1, \beta_2 < 0$ ($\Delta u^0 > 0$) — например, сероуглерод в монометиловом эфире этиленгликоля ($\Delta u^0 = 0.673$) [10, с. 695], — имеем $f > 1$ (кривая 3) и примесь в пермеат будет проходить лишь незначительно — нужно иметь в виду, что кривые на рис. 3 весьма условные, поскольку значения числа Пекле в реальности изменяются от некоторого, пусть и малого, но ненулевого значения, определяемого формулой (7), до предельно возможного $Pe_c = \frac{v_c \delta}{D} = \frac{2\sigma \delta K}{Dr_c}$, определяемого радиусом пор мембранны.

Исследуем теперь зависимость коэффициента задержания φ_s примеси от концентрации пара растворителя \bar{C}_0 в сдувающем потоке (в области 5 на рис. 1), т.е. от $\bar{\alpha} = \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_s}$. Итак, при увеличении

\bar{C}_0 (росте $\bar{\alpha}$) радиус r кривизны мениска, как это видно из (7) или (7'), тоже возрастает, а скорость v подвода смеси к испаряющей поверхности, на основании формулы (1'), падает. При этом φ_s может как возрастать, так и убывать в зависимости от того, по какую сторону максимума для φ_s (минимума для k , рис. 3, 4) мы находимся. Характер поведения коэффициента задержания φ_s в зависимости от безразмерной концентрации растворителя $\bar{\alpha} = \frac{\bar{C}_0}{\bar{C}_s}$ схематично показан на рис. 5.

Чтобы построить зависимость $\varphi_s(\bar{\alpha})$, нужно задавать убывающие числа Пекле в промежутке от Pe_* до Pe_c и вычислить по формуле (30) соответствующие значения Φ_s и параметра $\bar{\alpha}$ в пределах от 0 до $\bar{\alpha}_c$:

$$\bar{\alpha} = \exp\left(-Pe \frac{\partial D}{KRT\delta}\right) - m \frac{\delta_1}{\delta} \frac{D}{d} \frac{\rho_l}{\bar{C}_s} Pe. \quad (7')$$

Здесь $Pe_*(\bar{\beta})$ — значение числа Пекле, соответствующее скорости жидкой смеси $v_*(\bar{\beta})$ в случае отвода пермеата сдувающим газом, свободным от паров растворителя ($\bar{\alpha} = 0$) и примеси, $\bar{\alpha}_c$ — значение $\bar{\alpha}$ соответствующее числу Пекле Pe_c , параметр $\bar{\beta} = \frac{\delta_1 m \rho_l R T K}{d \bar{C}_s}$ был введен ранее.

Кривые 1, 2, 3, 4 на рис. 5 соответствуют кривым типа 1, 2, 3, 4 на рис. 4 в случае, когда значения Pe_* находятся правее локального максимума коэффициента задержания. Таким образом, если в качестве растворителя выступает вода, а в качестве примеси — органическое вещество, то возможны два эффективных способа проведения процесса дистилляции: первый (если энергия взаимообмена Δu^0 отрицательна) — будет наблюдаться концентрирование органики в пермеате (кривая 1 на рис. 5), и второй (если энергия взаимообмена Δu^0 положительна) — пермеат обогащается растворителем (наблюдается обезвоживание в случае водно-спиртовых смесей, кривая 3 на рис. 5). Возможны также и промежуточные

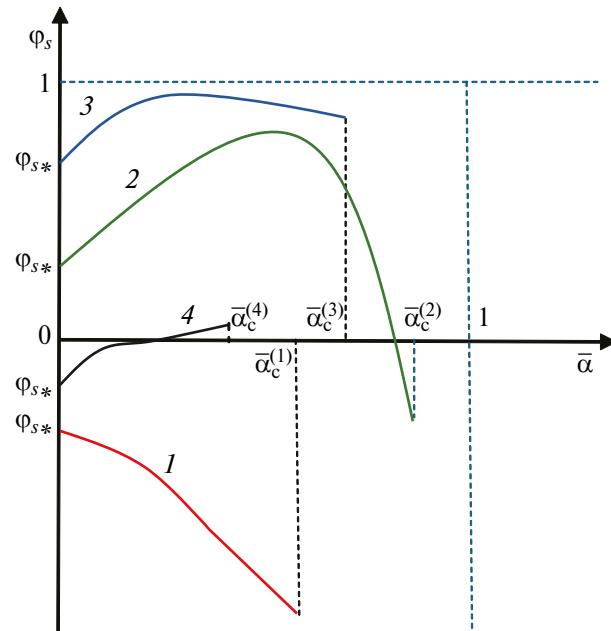


Рис. 5. Схематичное поведение коэффициента задержания примеси φ_s от безразмерной концентрации растворителя $\bar{\alpha} = \bar{C}_0/\bar{C}_s$ в сдувающем потоке газа, φ_s^* — значение коэффициента задержания при отсутствии паров примеси и растворителя ($\bar{\alpha} = 0$) в сдувающем потоке газа.

варианты, когда при росте концентрации паров растворителя в сдувающем потоке происходит переход от обеднения примесью пермеата к его обогащению примесью (кривая 2 на рис. 5) или наоборот – от слабого обогащения к слабому же обеднению (кривая 4 на рис. 5).

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Полученные теоретические результаты интересно качественно сравнить с имеющимися в литературе экспериментальными данными по первапорации водных растворов этанола с помощью гидрофильтных хитозановых мембран [2], хитозановых мембран, сшитых глутаровым альдегидом [11, 12], а также сшитых гидрофильтных пуллулановых мембран [13], выполненных в лаборатории Урагами. В табл. 1 обработаны экспериментальные результаты, опубликованные в работах [2, 11–13]. Фактор разделения $\alpha = \frac{\chi_p^w}{\chi_0^w} / \frac{\chi_p^s}{\chi_0^s}$ введен относительно более проникающего через мембрану компонента – воды. Здесь χ – массовая доля соответствующего компонента: воды (*w*) или спирта (*s*) в пермеате (*p*) или в питающем растворе (0). Для хитозановой мембранны, поскольку

были известны также плотности потоков *J* смеси через нее, был рассчитан первапорационный индекс разделения $PSI = J(\alpha - 1)$ (pervaporation separation index). Отметим, что фактор разделения $\alpha = \frac{1 - \varphi_w}{1 - \varphi_s}$ выражается через традиционно использующиеся в теории баромембранных разделений коэффициенты задержания компонентов смеси φ_s (примесь) и φ_w (растворитель – здесь вода), которые также представлены в табл. 1. По данным для гомогенной хитозановой мембранны видно, что максимальное значение коэффициента задержания этанола $\varphi_s = 0.94$ и фактора разделения $\alpha = 49.52$ наблюдается при 70% по массе содержания этанола в питающем растворе. При этом максимального значения достигает и индекс $PSI = 16.79 \text{ кг м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$, который показывает оптимальное сочетание плотности потока и фактора разделения. Отрицательные значения коэффициента задержания воды φ_w говорят о степени ее концентрирования в пермеате. Аналогичная картина наблюдается и для хитозановой мембранны, сшитой глутаровым альдегидом. Максимальное значение фактора разделения, которое на порядок выше, чем у исходной хитозановой мембранны, примерно совпадает с максимумом коэффициента задержания этанола.

Таблица 1. Характеристики первапорации водно-этаноловых смесей на гидрофильтных мембранах

Мембрана	$\chi_0^s, \%$	10	30	50	70	90	95
Хитозановая [2]	$\chi_p^s, \text{ мас. \%}$	14.5	17.8	8.9	4.5	22.2	56.7
	$\varphi_s (\text{EtOH})$	-0.45	0.41	0.82	0.94	0.75	0.40
	$\varphi_w (\text{H}_2\text{O})$	0.05	-0.17	-0.82	-2.18	-6.78	-7.66
	$\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH})$	0.66	1.98	10.24	49.52	31.54	14.51
	$J (\text{кг м}^{-2} \text{ ч}^{-1})$	1.50	1.36	0.671	0.346	0.123	0.065
	$PSI = J(\alpha - 1)$	-0.51	1.33	6.20	16.79	3.76	0.88
Хитозановая, сшитая глутаровым альдегидом [11, 12]	$\chi_p^s, \text{ мас. \%}$	6.7	4.4	2.0	1.1	1.5	5
	$\varphi_s (\text{EtOH})$	0.33	0.85	0.96	0.985	0.983	0.95
	$\varphi_w (\text{H}_2\text{O})$	-0.04	-0.37	-0.96	-2.30	-8.85	-18
	$\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH})$	1.55	9.31	49	209.79	591	361
Сшитая пуллулановая [13]	$\chi_p^s, \text{ мас. \%}$	12	27	46	63	82	–
	$\varphi_s (\text{EtOH})$	-0.2	0.1	0.08	0.1	0.09	–
	$\varphi_w (\text{H}_2\text{O})$	0.02	-0.04	-0.08	-0.23	-0.80	–
	$\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH})$	0.81	1.16	1.17	1.37	1.98	–

К сожалению, в работах [11, 12] отсутствуют табличные значения полного потока смеси через сшитую мембрану, поэтому сравнить ее индекс PSI с таковым для гомогенной хитозановой мембранны не представляется возможным. Однако, по величине α и наибольшему значению $\Phi_s = 0.985$ можно сделать вывод о том, что сшитая глутаровым альдегидом мембрана предпочтительнее для первапорации и дистилляции. Что касается третьей, сшитой пуллулановой мембранны, то ее характеристики катастрофически хуже первых двух – коэффициент задержания этанола незначительный, а фактор разделения не превосходит 2 даже при высоких содержаниях этанола в питающей смеси. Следовательно, для первых двух мембранны экспериментальное поведение коэффициента задержания для этанола соответствует кривой 3 на рис. 5, то есть наблюдается значительное концентрирование водяного пара в пермеате при уменьшении концентрации воды в питающем растворе – иными словами, осушение раствора этанола в питающем растворе, что физически закономерно для гидрофильных мембранны. Третья, сшитая пуллулановая мембрана имеет значительно более слабые потребительские свойства, ведет себя по типу кривой 4 на рис. 4 и 5, слегка задерживая этанол. Таким образом, наблюдается качественное совпадение поведения теоретической зависимости коэффициента задержания этанола от его концентрации в питающей смеси и экспериментальных данных по первапорации водно-этаноловых смесей через гидрофильные хитозановые и пуллулановую мембранны, которые по своим характеристикам близки к обратноосмотическим мембранным, а также к нанопористым мембранным на основе ПДМС и ПТМСП, обладающих высокой пронациаемостью для органики. Эксплуатационные характеристики мембранны ПДМС и ПТМСП (в частности, механическая прочность) могут быть улучшены путем проведения сополимеризации, гибридизации, сшивания [14]. Отметим также, что аналогичное поведение хитозановых мембранны наблюдалось и при первапорации водно-изопропаноловых смесей [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически выявленное в данной работе экстремальное поведение фактора разделения смеси от концентрации паров растворителя в сдувающем потоке газа качественно соответствует его поведению в зависимости от концентрации растворителя в питающем растворе в процессе первапорации водных растворов этанола с помощью сшитых гидрофильных пуллулановых

мембранны и гидрофильных хитозановых мембранны, а также хитозановых мембранны, сшитых глутаровым альдегидом. Для всех перечисленных мембранны наблюдается концентрирование водяного пара в пермеате с падением концентрации воды в питающем растворе, то есть осушение этанола, что физически закономерно для гидрофильных мембранны. Обработка упомянутых экспериментальных данных на основании полученных здесь формул для коэффициента задержания предлагается в дальнейшем. Полученные в данной работе простые формулы для коэффициентов задержания органического компонента, фактора разделения и первапорационного индекса разделения (PSI) в зависимости от параметров процесса, мембранный системы и разделяемой смеси дают возможность обоснованного выбора оптимального сочетания этих параметров, приводящего к наблюдаемому в экспериментах наибольшему значению PSI в зависимости от процентного содержания органического компонента в питающей смеси.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность проф. В.М.Старову за ценные рекомендации по модели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – грант № 23-19-00520, <https://rscf.ru/project/23-19-00520/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Мембранный дистилляция // Успехи химии. 1995. Т. 63 (12). С. 1114–1129.
2. Uragami T., Saito M., Takigawa K. Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 361–365.
3. Okuno H., Ikeda N., Nishimoto H., Matsumoto A., Uragami T. Preparation of Copolymer Membranes from Hydrophilic and Hydrophobic Monomers and Permeabilities of Their Membranes for Aqueous Ethanol Solutions by Pervaporation and Evapomeation // SEN-I GAKKAISHI Transaction. 1991. V. 47 (12). P. 650–656.
4. Uragami T., Matsuda T., Okuno H., Miyata T. Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous

- ethanol solutions // J. Membr. Sci. 1994. V. 88. P. 243–251.
5. Виноградов И.И., Дрожжин Н.А., Кравец Л.И., Росткоу А., Вершинина Т.Н., Нечаев А.Н. Формирование гибридных мембран для обессоливания водных растворов методом мембранный дистилляции // Колloidн. журн. 2024. Т. 86 (5). С. 533–548.
 6. Kujawska A., Kujawski J.K., Bryjak M., Cichosz M., Kujawski W. Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 2. Air gap membrane distillation // J. Membr. Sci. 2016. V. 499. P. 245–256.
 7. Lee C.H., Hong W.H. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol // J. Membr. Sci. 2001. V. 188. P. 79–86.
 8. Troshkin A.R., Khanukaeva D.Yu., Aleksandrov P.A., Filippov A.N. Mathematical modeling of stationary thermopervaporation through hydrophobic membrane // J. Mol. Liq. 2025. V. 417. Article 126585.
 9. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Martynov G.A. The theory of the reverse osmosis separation of solutions using fine-porous membranes // J. Colloid & Interface Sci. 1980. V. 75 (2). P. 419–434.
 10. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 11. Uragami T., Takigawa K. Permeation and separation characteristics of ethanol-water mixtures through chitosan derivative membranes by pervaporation and evapomeation // Polymer. 1990. V. 31 (4). P. 668–672.
 12. Uragami T., Matsuda T., Okuno H., Miyata T. Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions // J. Membr. Sci. 1994. V. 88. P. 243–251.
 13. Okuno H., Uragami T. Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through crosslinked pullulan membranes // Polymer. 1992. V. 33 (7). P. 1459–1463.
 14. Uragami T. Pervaporation and Evapomeation with Si-Containing Polymers // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers. 1st ed. Ed. by Yu. Yampolskii and Eu. Finkelshtein. John Wiley & Sons Ltd., 2017. P. 335–372.
 15. Nawawi M.G.M., Hassan H. Pervaporation separation of isopropanol-water mixtures using crosslinked chitosan membranes // Jurnal Teknologi. 2003. Keluaran Khas. Dis. 39 (A). P. 55–64.

Distillation of Nonelectrolyte Solutions Using Reverse Osmosis Hydrophilic Membranes

A. N. Filippov^{1,*}

¹Gubkin University Higher Mathematics Department, “Physicochemical hydrodynamics of two-phase flows in porous media” Laboratory, 65 Leninsky Prospect, building 1, Moscow, 119991, Russia

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

A mathematical model of membrane distillation of aqueous solutions of organic substances (alcohols) using hydrophilic membranes has been developed. The membrane is modeled as a capillary-porous body all the pores of which are rectilinear capillaries of the same length and radius. The study was carried out for moderately intense processes, when the radius of curvature of the meniscus of a cylindrical pore exceeds the radius of the capillary, that is, there is no deepening of the evaporation front. An analytical formula was obtained, its parametric study was carried out and the extreme behavior of the separation coefficient of the most membrane-trapped component of the mixture was revealed depending on the concentration of solvent vapor in the blowing gas stream, which qualitatively corresponds to the behavior of this coefficient during the pervaporation of aqueous ethanol solutions using crosslinked hydrophilic pullulane membranes and hydrophilic chitosan membranes, as well as chitosan membranes crosslinked with glutaraldehyde.

Keywords: distillation, rejection coefficient, separation factor, capillary-porous body, hydrophilic membrane, water-ethanol mixture