

卷式纳滤膜的结构参数和荷电特性参数

张显球¹, 薛莉婷², 杜明霞¹, 王力友¹, 潘 菲¹

(1 南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

2 安徽建筑工业学院 环境学院, 安徽 合肥 230022)

[摘要] 膜的结构参数(细孔半径、孔隙率与膜厚之比)与荷电特性参数(荷电密度)是纳滤膜最重要的特征参数,也是影响膜分离性能的关键因素.通过卷式纳滤膜 NF90 和 NF270 膜的透过实验,应用 Spiegler-Kedem 方程结合透过实验数据求得膜的反射系数和溶质透过系数,进而应用细孔模型和 TMS 模型求得 NF90 和 NF270 膜的细孔半径分别为 0.46 nm 和 0.60 nm,孔隙率与膜厚之比分别为 $0.99 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 和 $1.14 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$,荷电密度随膜面电解质浓度的增大成线性增大,可分别表示为 $X(\text{NF90}) = 54.89C_m + 175.85$ 与 $X(\text{NF270}) = 6.20C_m + 6.55$.

[关键词] 纳滤膜,细孔模型,TMS 模型,结构参数,荷电特性

[中图分类号] TQ 028.8 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2008)02-0046-05

Structural and Charge Parameters of Spiral Nanofiltration Membrane

Zhang Xianqiu¹, Xue Liping², Du Mingxia¹, Wang Liyou¹, Pan Fei¹

(1 School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

2 Environment School, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China)

Abstract Structural parameters (membrane pore radius and the ratio of membrane porosity to membrane thickness) and the parameters of charge characteristics (Charge density) are the most important characteristic parameters of nanofiltration membrane and are also key factors which have an important influence on separation performance. Permeation experiments of aqueous solution of neutral solutes and electrolyte with NF90 and NF270 spiral membranes were conducted and membranes parameters (reflection coefficient and solute permeability) were obtained from Spiegler-Kedem equation, then structural parameters and the effective charge densities were estimated using the steric-hindrance pore (SHP) model and TMS model respectively. Membrane pore radius of NF90 and NF270 were about 0.46 nm and 0.60 nm respectively, the ratio of membrane porosity to membrane thickness were about $0.99 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ and $1.14 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ respectively. Charge density could be determined by $X(\text{NF90}) = 54.89C_m + 175.85$ and $X(\text{NF270}) = 6.20C_m + 6.55$ respectively.

Key words nanofiltration membrane, SHP model, TMS model, structural parameters, charge characterization

膜技术在水处理领域中已受到高度重视.纳滤膜作为膜技术的后起之秀,其分离性能填补了反渗透膜和超滤膜之间的空白,具有独特的分离性能和节能等优点,应用领域不断扩大.纳滤膜的膜孔处于分子水平并且荷电,传质过程复杂.通过数学模型进行表征,求得纳滤膜细孔结构和荷电特性参数,对于解析其分离机理和预测膜的分离性能具有重要价值,可为实际应用提供理论指导,以避免大量的重复性实验工作.中外学者经过研究,已建立了一些描述纳滤分离机理的数学模型,其中主要有细孔模型^[1]、TMS 模型^[2]、静电位阻模型^[3]、道南-立体细孔模型^[4]以及介电排斥-道南-立体细孔模型^[5]等.其中,细孔模型和 TMS 模型数学分析简单,目前广泛用于纳滤膜结构尺寸的特征和中性溶质分离性能预测^[1,6,7].本文采用细孔模型和 TMS 模型对 Filmtec (DowChem. Co.) 生产的 NF90-2540 和 NF270-2540 卷式膜元件进行表征,以获得两种纳滤膜的结构参数(细孔半径、孔隙率与膜厚之比)及荷电密度随膜面浓度的变化关系.

收稿日期: 2007-11-09

基金项目: 江苏省高校自然科学基金(04KJD610109)和江苏省大学生实践创新训练计划(2007)资助项目.

通讯联系人: 张显球,副教授,博士,研究方向: 水处理技术. E-mail: zhangxianqiu@njnu.edu.cn

1 理论部分

1.1 Spiegler-Kedem 方程

Spiegler-Kedem 基于非平衡热力学原理, 提出了下列方程式^[8]:

$$R = \frac{(1 - F)}{1 - F}, \quad (1)$$

$$F = \exp\left[-\frac{1 - P_s}{P_s} J_v\right]. \quad (2)$$

式中, R 为真实截留率; σ 为反射系数; P_s 为溶质透过系数, m/s ; J_v 为体积通量 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. 从式 (1) 和式 (2) 可知, 膜的反射系数 相当于体积通量无限大时的最大截留率. 膜特征参数 (σ 和 P_s) 通常可以通过关联透过实验数据而求得, 即根据膜对单组分溶质的截留率随体积通量变化的实验数据关联得到.

1.2 细孔模型

细孔模型最早用于超滤对中性溶质分离性能的表征. 该模型假定膜分离层具有均一的细孔结构, 认为溶质的传递是由于膜两侧的压力差引起的对流扩散和浓度梯度引起的分子扩散, 溶质在膜孔中的运动受到空间阻碍作用. 根据细孔模型, 膜的反射系数和溶质透过系数表示为^[1]:

$$\sigma = 1 - \left[1 + \frac{16}{9} \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^2\right] (1 - \sigma)^2 [2 - (1 - \sigma)^2], \quad (3)$$

$$P_s = D_s (1 - \sigma)^2 (A_k / x). \quad (4)$$

式中, $\sigma = \frac{r_s}{r_p}$, r_s 与 r_p 分别为溶质半径和膜孔半径; D_s 为溶质扩散系数, m^2/s ; A_k/x 为孔隙率与膜厚之比, m^{-1} .

式 (3) 表明, 反射系数 随着 $\frac{r_s}{r_p}$ 的增加而增大, 当 $\frac{r_s}{r_p}$ 等于 1 时, 反射系数等于 1, 表明溶质完全被截留. 如果对已知半径的溶质进行透过实验, 应用 Spiegler-Kedem 方程对实验数据进行关联, 就可得到膜特征参数 (膜的反射系数、溶质透过系数), 进而利用式 (3) 可以得到膜的细孔半径.

1.3 TMS 模型

TM S模型假定膜分离层为一凝胶相而忽略膜的微孔结构, 其上固定电荷分布均匀且对被分离的电解质或离子作用相同, 可以认为是空间电荷模型简化形式的特例^[2]. 该模型最早由 Teorell-Meyer 和 Sievers 提出, 故称为 TMS 模型. 对于 1-1 型电解质 (如 NaCl) 的单一组分体系, 带负电荷的膜的反射系数和溶质透过系数可由 TM S 模型与扩展的 Nernst-Planck 方程联合得到下列公式^[2]:

$$\sigma = 1 - \frac{2}{(2 - 1) + (\frac{r_s}{r_p} + 4)^{0.5}}, \quad (5)$$

$$P_s = D_s (A_k / x) (1 - \sigma). \quad (6)$$

式中, X 为膜的体积电荷密度与膜面电解质浓度 c 之比. 如果组成电解质的阳离子和阴离子的扩散系数分别为 D_1 和 D_2 , 那么 D_s 和 σ 可表示为:

$$D_s = \frac{2D_1D_2}{D_1 + D_2}, \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{D_1}{D_1 + D_2}. \quad (8)$$

如果膜的结构参数 (孔径 r_p , A_k/x) 和膜的荷电特性 (体积荷电密度 X) 为已知时, 就可以根据 TM S 模型计算某一电解质溶液浓度下的膜反射系数和溶质透过系数, 进而根据 Spiegler-Kedem 方程求得膜的截留率随膜的体积通量的变化关系. 另一方面, 如果已知膜的结构参数, 并通过各种电解质溶液浓度的膜透过实验得到膜的截留率随体积通量的变化关系, 就可以根据 Spiegler-Kedem 方程求得膜的反射系数和溶质透过系数, 进而根据 TM S 模型计算膜的荷电密度, 以评析膜的分离性能和机理.

2 实验

2.1 实验装置和试验溶质

透过实验装置如图 1 所示. 纳滤膜系 Film tec(DowChem. Ca)生产的 NF90-2540和 NF270-2540 螺旋卷式膜元件.

试验所用的异丙醇、葡萄糖、蔗糖、NaCl均为分析纯,在 298K 下的物性数据如表 1 所示,其中溶质和离子的半径和扩散系数引自文献 [3].

表 1 异丙醇、葡萄糖、蔗糖和 NaCl的有关参数

Tab 1 Data for isopropyl glucose sucrose and NaCl			
分子或离子	分子量或原 子量 /(g /m ol)	半径 /nm	扩散系数 / (10 ⁻⁹ m ² / s)
异丙醇	60	0.241	1.02
葡萄糖	180	0.365	0.67
蔗糖	342	0.471	0.52
Na ⁺	23	0.184	1.33
Cl ⁻	35.5	0.121	2.03

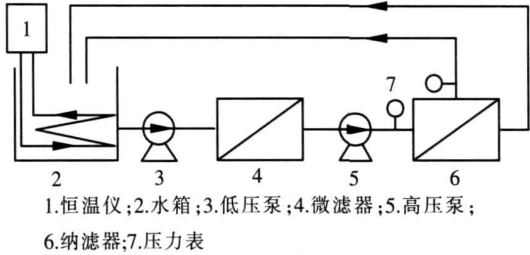


图 1 纳滤实验装置示意图

Fig.1 Experimental set-up of nanofiltration

2.2 透过实验

分别采用异丙醇、葡萄糖、蔗糖和 NaCl进行纳滤透过实验, 变更料液前需对实验装置进行彻底清洗. 原料液和透过液都循环回到原水箱, 原料液流量保持在 800 L/h 异丙醇、葡萄糖、蔗糖的质量浓度为 100 mg/L左右, 以致可以忽略溶液渗透压的影响. 实验操作压力范围为 0.3~1.2 MPa 实验过程基本温度控制在 25℃. 在调节实验压力等操作参数之后, 待稳定运行 5 min 后分别在浓缩液侧和透过液侧取样, 以保证所取样品不受系统中残留物影响, 测定料液和透过液的浓度和体积通量. 中性溶质的质量浓度通过总有机碳 (TOC) 分析仪 (日本岛津) 测定, NaCl 浓度通过电导率仪间接测得. 表观截留率 R_{obs} 由 $R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_b}$ 计算, 其中, c_p 为透过液浓度, c_b 为进液浓度. 膜的实际截留率 (R) 由传质模型^[9]求得.

3 实验结果与讨论

3.1 膜对两种中性溶质的反射系数和溶质透过系数

膜对两种溶质的截留性能如图 2 所示.

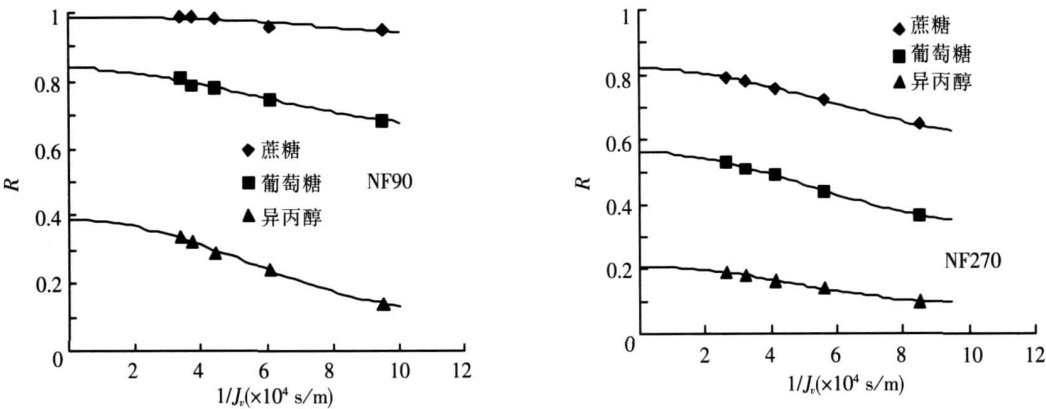


图 2 膜对溶质的截留率随体积通量的变化关系

Fig.2 Real rejection as a function of permeate volume flux with different solutes

由图 2 可知, NF90 膜对 3 种中性溶质的截留率明显高于 NF270 膜, 其中 NF90 膜对蔗糖的极限截留率接近于 1, 几乎完全截留, 表明蔗糖的分子量已经达到或高于膜截留分子量.

用 S- K 模型对图中的实验数据点进行最小二乘拟合, 得到回归曲线和膜的反射系数; 溶质透过系数通过 Spiegler-Kedem 方程变换得到的式 (9) 计算:

$$P_s = J_v (1 -) / \ln [(1 - R) / (- R)] . \tag{9}$$

计算结果列于表 2和表 3中.

表 2 NF90 膜的膜参数 (和 P_s)与膜结构参数 (r_p 和 A_k / x)

Tab le 2 M em brane param eters (and P_s), r_p and A_k / x of NF90 m em brane

溶质	$P_s / (10^{-6} \text{m} / \text{s})$		r_p / nm	$A_k / x / (10^5 \text{ km})$
异丙醇	0 38	15 43	0 47	0 63
葡萄糖	0 84	3 21	0 45	1 34
平均值	--	--	0 46	0 99

注: 因 NF90膜对蔗糖截留率太高, 不宜用于计算.

表 3 NF270 纳滤膜的膜参数 (和 P_s)与膜结构参数 (r_p 和 A_k / x)

Tab le 3 M em brane param eters (and P_s), r_p and A_k / x of NF270 m em brane

溶质	$P_s / (10^{-6} \text{m} / \text{s})$		r_p / nm	$A_k / x / (10^5 \text{ km})$
葡萄糖	0 56	8 02	0 59	0 82
蔗糖	0 81	3 51	0 60	1 46
平均值	--	--	0 60	1 14

注: 因 NF270 膜对异丙醇截留率太低而未用于计算.

3 2 膜的细孔半径以及孔隙率与膜厚之比

一旦反射系数得到, 就可利用式 (3)采用二分法求得 r_s / r_p , 进而求得膜的细孔半径; 孔隙率与膜厚之比由式 (4)求得, 计算得到的两种纳滤膜的结构参数也列于表 2和表 3中. 可以看出, NF90膜的细孔半径较 NF270小, 因此对相同溶质的截留率高, 是筛分作用的体现. 此外, 不同溶质得到 A_k / x 有差别. 从实验结果来看, 溶质半径越大, A_k / x 增大, 主要是因为当溶质半径增大, 溶质能通过的膜孔变少了, 对它们来说, 孔隙率下降了; 但由于大分子溶质只能通过那些较大的孔道, 这些较大的孔道曲折程度小, 因此溶质穿过膜层的路程缩短了, 因此膜厚也减小了^[10].

3 3 膜的荷电密度

膜对 NaCl 的截留性能如图 3所示. 同样用 Spiegler-K edem 方程对图中的实验数据点进行最小二乘拟合, 得到回归曲线, 同时得到膜的反射系数. 利用 TMS模型得到不同 NaCl 浓度下膜的荷电密度, 结果如表 3和图 4所示.

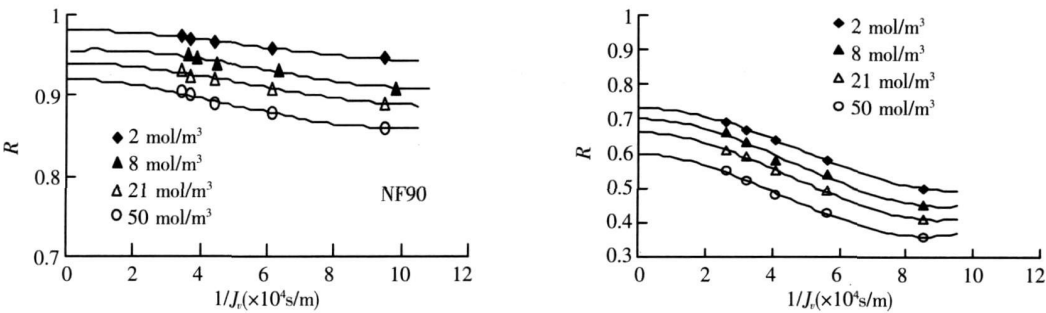


图 3 膜对 NaCl 的截留率随体积透过通量的变化关系

Fig.3 Rejection of NaCl as a function of permeate volume flux

表 4 NF90和 NF270 纳滤膜对 NaCl 的反射系数和荷电密度

Table 4 Reflection coefficient and effective charge density (X) of m em branes as a function of electrolyte concentration

膜	NF90				NF270			
浓度 $c / (\text{mol} / \text{m}^3)$	2	8	21	50	2	8	21	50
反射系数	0 98	0 97	0 96	0 92	0 73	0 70	0 66	0 6
$X / (\text{mol} / \text{m}^3)$	250	667	1 312	2 876	17 4	58 4	136	289 6

从表 3和图 4可以看出, 反射系数随 NaCl 溶液浓度的增大而减小, 膜的荷电密度随 NaCl 溶液浓度的增大成线性增大, 两种纳滤膜的荷电密度可表示为:

$$X_{\text{NF90}} = 54\ 89C_m + 175\ 85 \text{ mol} / \text{m}^3, \tag{10}$$

$$X_{\text{NF270}} = 6\ 20C_m + 6\ 55 \text{ mol} / \text{m}^3. \tag{11}$$

依据以上表征的结果,可知相同电解质浓度下 NF90 膜的荷电密度明显高于 NF270 膜,并且 NF90 膜的孔径比 NF270 膜小,因此 NF90 膜的筛分效应和静电排斥作用更强,可用于锅炉给水软化及重金属废水的处理^[11-13];而 NF270 膜膜孔较大,荷电密度较小,可用于染料的脱盐及染料废水的处理^[14].

4 结论

采用细孔模型和 TMS 模型分别结合中性溶质和电解质的纳滤透过实验对卷式纳滤膜 NF90 和 NF270 膜进行表征,求得其细孔半径分别为 0.46 nm 和 0.60 nm,孔隙率与膜厚之比分别为 $0.99 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 和 $1.14 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$,荷电密度随膜面电解质浓度的增大成线性增大,可分别表示为 $X_{\text{NF90}} = 54.89C_m + 175.85$ 与 $X_{\text{NF270}} = 6.20C_m + 6.55$

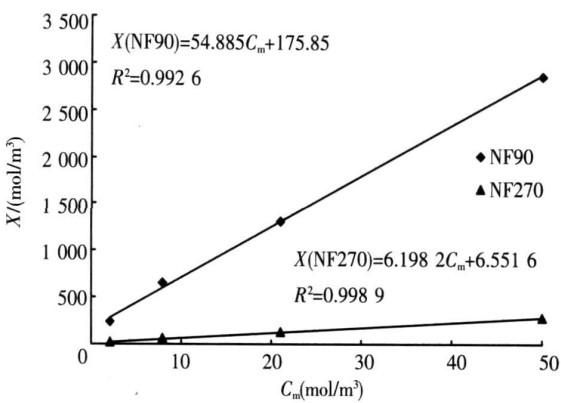


图 4 纳滤膜的荷电密度随膜面浓度的变化关系
Fig.4 Effective charge density (X) of membranes as a function of electrolyte concentration

[参考文献] (References)

[1] 王晓琳, 中尾真一. 低分子量中性溶质体系纳滤膜的透过特性 [J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(4): 36-40
Wang Xiaolin, Nakao S. Pemeation perform ance of nanofiltration m embranes for systems of aqueous solutions of neutral solutes with low molecular weight [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1998, 20(4): 36-40 (in Chinese)

[2] Wang X L, Tsumi T, Nakao S, et al. Electrolyte transport through nanofiltration membrane by the space-charge model and the comparison with Teorell-Heyer-Sievers model [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 103: 117-133.

[3] Wang X L, Tsumi T, Nakao S, et al. The electrostatic and steric hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 135(1): 19-32

[4] Bowen W R, Mohammed A W. Diafiltration by nanofiltration-prediction and optimization [J]. AIChE, 1998, 44(8): 1799-1812

[5] Bandini S, Vezzani D. Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(15): 3303-3326

[6] Ismail A F, Hassan A R. The deduction of fine structural details of asymmetric nanofiltration membranes using theoretical models [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 231(1/2): 25-36

[7] Wang K Y, Chung T S. The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their applications in the separation of cephalaxin [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 247(1/2): 37-50

[8] Spiegler K S, Kedem. Thermodynamic of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes [J]. Desalination, 1966, 1: 311-326

[9] Schock G, Miquel A. Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules [J]. Desalination, 1987, 64: 339-352

[10] Bowen W R, Mohammad A W, Hilal. Characterization of nanofiltration membrane for predictive purposes: use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 126(1): 91-105.

[11] 张显球, 张林生, 吕锡武. 纳滤软化除盐效果的研究 [J]. 水处理技术, 2004, 30(6): 352-354
Zhang Xianqiu, Zhang Linsheng, Lixiwu. The study on water softening by nanofiltration [J]. Water Treatment Technology, 2004, 30(6): 352-354 (in Chinese)

[12] 张显球, 张林生, 吕锡武. 纳滤处理 Cr(VI) 废水的试验研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(3): 25-27.
Zhang Xianqiu, Zhang Linsheng, Lixiwu. The experiments on hexavalent chromium wastewater by nanofiltration [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(3): 25-27. (in Chinese)

[13] 张国亮. 高硬度水质下纳滤系统的运行状态及分析 [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(2): 43-48
Zhang Guoliang. Studies on operating characteristics of NF system in high hardness water treatment [J]. Membrane Science and Technology, 2000, 20(2): 43-48 (in Chinese)

[14] 张显球. 纳滤模型优化及水处理应用研究 [D]. 南京: 东南大学, 2007
Zhang Xianqiu. Model optimization of nanofiltration and its application in water treatment [D]. Nanjing: Southeast University, 2007 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]