

研究论文

反渗透、纳滤过程的物理化学研究 (II)

多孔荷电膜的溶质分离规律

姬朝青

(浙江四通环境工程有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘要: 在多孔膜溶质的脱除率方程和溶液渗透通量方程的基础上由溶液电中性条件导出了荷电膜的单价电解质、中性分子混合溶液体系离子的脱除率方程, 中性分子的脱除率方程, 溶液渗透体积通量方程和离子、中性分子的浓缩比表达式。由方程的函数性质讨论了荷电膜的单价电解质、中性分子混合溶液的溶质组分脱除率和溶液渗透体积通量随离子浓度、pH 值的变化规律。预测了盐和中性分子的脱除率和溶液渗透体积通量随浓度变化曲线出现极大和极小值的现象, 由此得出了下列结果: 随 pH 值的增加, 单价电解质溶液的阳离子、阴离子和氢离子的脱除率变化顺序为由 $R_{M^+} > R_{X^-} > R_{H^+}$ 变化到 $R_{M^+} = R_{X^-} > R_{H^+}$ 再变化到 $R_{X^-} > R_{M^+} > R_{H^+}$, 离子脱除率变化曲线将出现极大和极小值; 有机酸的总脱除率表达式阐明了文献中的可电离有机分子与 pH 值的关系式中参数的物理意义, 解释了对氨基苯甲酸水溶液的脱除率随 pH 值变化的拟合曲线高于脱除率实验值的原因, 解释了对氨基苯甲酸的甲醇溶液的溶质脱除规律; 离子的浓缩比依赖于料液中离子组成和离子所对应盐的浓缩比。

关键词: 反渗透; 纳滤; 吸附-扩散; 荷电膜

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 03-0615-09

Physical chemistry study on RO and NF process (II)

Solute separation on porous charged membrane

Ji Chaoqing

(Zhejiang Stone Environment Engineering Co. Ltd., Huzhou 313000, Zhejiang, China)

Abstract: The equations of rejection of monovalent electrolyte ion, rejection of neutral molecule and solution permeation flux for multi-solute solution on porous charged membrane, and then expression of molecule concentration ratio were derived based on the equations of solute rejection and solution permeation flux on porous membrane under the zero charged condition. Based on the function properties of equations, the relationships of monovalent electrolyte ion and neutral molecule rejection vs solute concentration and permeation flux vs solute concentration were discussed for multi-solute solution. The minimal and maximal values were predicted on the curves monovalent electrolyte ion rejection and neutral molecule rejection vs solute concentration and permeation flux vs solute concentration. The following conclusions were obtained: (1) As pH value increased, the order of cation and anion rejection was from $R_{M^+} > R_{X^-} > R_{H^+}$ to $R_{M^+} = R_{X^-} > R_{H^+}$ again to $R_{X^-} > R_{M^+} > R_{H^+}$. The minimal and maximal value of ion rejection could be observed on the curves of ion rejection vs pH value. (2) The equation of total organic acid rejection could explain the physical significance of parameters of the related expressions reported in

2007-03-15 收到初稿, 2007-08-26 收到修改稿。

联系人及第一作者: 姬朝青 (1963—), 男, 助理研究员。

Received date: 2007-03-15.

Corresponding author: Ji Chaoqing. E-mail: jichaoq_cn@

sina.com

reference. It could explain the reason for the predicted curve of rejection vs pH value for PABA solution by such expressions in reference was higher than the experimental values. The rejection of PABA in methyl alcohol solution was discussed. (3) The concentration ratio of ion could depend on the ion composition and the concentration ratio of corresponding salt.

Key words: reverse osmosis; nanofiltration; adsorption-diffusion; charged membrane

引 言

电解质溶液性质对反渗透、纳滤膜分离性能的影响已被许多研究者进行了研究。Childress 等^[1]研究了芳香聚酰胺纳滤膜性能与膜荷电性的关系。Tanninen 等^[2]研究了酸性条件下硝酸盐溶液的纳滤膜分离特性。苏萌等^[3]研究了双组分无机电解质溶液的纳滤膜分离特性。付升等^[4-5]采用扩展 Nernst-Planck 方程研究了单一电解质和混合电解质溶液的纳滤膜分离特性。Samuel 等^[6]提出了纳滤膜的电荷调控一维微孔传质模型,利用该模型模拟了纳滤膜的离子脱除率随膜孔径、离子浓度、pH 值和压力的变化规律。Bandiai 等^[7]用吸附-两性模型研究了聚酰胺纳滤膜在氯化钠溶液中的两性荷电特性。Nghiem 等^[8-9]研究了纳滤膜对一些激素分子的去除机理和溶液 pH 值和离子强度对激素分子去除率的影响,指出纳滤膜对激素的初期截留机理由有机溶质在膜面上的吸附决定,当溶质在膜上吸附达到平衡时,稳态有机溶质脱除率低于孔筛分机理所预测的脱除率,其脱除率依赖于有机溶质在膜相中的吸附和扩散。姬朝青等^[10]基于吸附-扩散模型^[11]导出了可描述溶剂优先吸附在膜面和溶质优先吸附在膜表面上的多孔膜的溶质脱除率方程和溶液渗透通量方程,得出了多孔膜的溶质脱除率取决于膜对溶质和溶剂的吸附选择性和膜对溶质的扩散选择性,溶质和溶剂在多孔膜中的迁移由膜表面吸附层扩散和膜孔溶液相中的扩散组成的分离机理。本文将在文献 [10] 的基础上研究溶液化学性质和膜荷电性对膜性能的影响。

1 理 论

1.1 阳离子、阴离子高压侧膜表面吸附层的膜相与溶液相分配系数

Samuel 等^[6]提出的纳滤膜的电荷调控一维微孔传质模型和 Bandiai 等^[7]的吸附-两性模型均忽略了离子在膜上竞争吸附的影响,本文假设膜表面有

RH_2^+ 、 RH 、 R^- 3 种吸附位,它们之间存在着以下离解平衡关系



其中,离解平衡常数 K_{a1} 和 K_{a2} 分别为

$$K_{a1} = \frac{C_{\text{RH}}(L)C_{\text{H}^+}(L)}{C_{\text{RH}_2^+}(L)} \quad (3)$$

$$K_{a2} = \frac{C_{\text{R}^-}(L)C_{\text{H}^+}(L)}{C_{\text{RH}}(L)} \quad (4)$$

膜表面总吸附位密度 C_m 与 3 种吸附位密度有以下关系

$$C_m = C_{\text{RH}_2^+}(L) + C_{\text{RH}}(L) + C_{\text{R}^-}(L) \quad (5)$$

由式 (3) ~ 式 (5), 可得膜中 L 处的净电荷密度

$$X_q(L) = \frac{C_m [C_{\text{H}^+}(L)^2 - K_{a1}K_{a2}]}{C_{\text{H}^+}(L)^2 + K_{a1}C_{\text{H}^+}(L) + K_{a1}K_{a2}} \quad (6)$$

式中 $C_{\text{H}^+}(L)$ 为膜中 L 处膜表面吸附层与溶液界面层的氢离子浓度。 $X_q(L) > 0$ 时,膜表面荷正电; $X_q(L) < 0$ 时,膜表面荷负电。

水的电离平衡常数为

$$K_w = C_{\text{H}^+}(L)C_{\text{OH}^-}(L) \quad (7)$$

由于膜表面吸附层的水和膜表面吸附的 H^+ 、 OH^- 存在着电离平衡,因此有

$$K_w = C_{\text{H}^+}(L)C_{\text{OH}^-}(L) = K_{\text{H}^+}K_{\text{OH}^-}C_{\text{H}^+}(L)C_{\text{OH}^-}(L) \quad (8)$$

由式 (7)、式 (8) 可得

$$K_{\text{H}^+}K_{\text{OH}^-} = 1 \quad (9)$$

多组分溶液的膜中 L 处膜表面吸附层中的溶质组分 i 的摩尔分数可表示为^[10]

$$X_{fi}(L) = \frac{K_i X_i(L)}{1 - \sum_{i=1}^n (1 - K_i) X_i(L)} \quad (10)$$

将 $X_i(L) = \frac{C_i(L)}{\rho}$ 和 $X_{fi}(L) = \frac{C_{fi}(L)}{\rho_i}$ 带入式 (10), 假设膜表面吸附层溶液密度与溶液相密度近似相等, 即 $\rho = \rho_i$; 当考虑水溶液中氢离子和氢氧根在膜表面的吸附时, 溶液中 n 组分水溶液的膜中 L 处膜表面吸附层中的溶质组分 i 的浓度可表示为

$$C_{fi}(L) = \frac{K_i C_i(L)}{1 - \sum_{i=1}^n (1 - K_i) \frac{C_i(L)}{\rho}} \quad (11)$$

离子对 c_{iai} 对应盐的膜相与溶液相分配系数可表示为^[10]

$$K_{c_{iai}} = K_{ci}^{\frac{|Z_{ai}|}{|Z_{ci}| + |Z_{ai}|}} K_{ai}^{\frac{|Z_{ci}|}{|Z_{ci}| + |Z_{ai}|}} \quad (12)$$

其中荷电膜中阳离子 ci 和阴离子 ai 的膜相与溶液相的分配系数可表示为

$$K_{ci} = K_{ci}^0 \exp\left(-Z_{ci} F \frac{\Delta\psi}{RT}\right) \quad (13)$$

$$K_{ai} = K_{ai}^0 \exp\left(-Z_{ai} F \frac{\Delta\psi}{RT}\right) \quad (14)$$

由式 (12) ~ 式 (14) 可知：离子对的膜相与溶液相的分配系数与膜电位无关。阳离子 ci 和阴离子 ai 的膜相与溶液相分配系数还可表示为

$$K_{ci} = \frac{K_{c_{ial}}^{1 + \frac{|Z_{ci}|}{|Z_{al}|}}}{K_{a_{il}}^{\frac{|Z_{ci}|}{|Z_{al}|}}} \quad (15)$$

$$K_{ai} = \frac{K_{c_{ial}}^{1 + \frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}}}{K_{c_{ial}}^{\frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}} K_{a_{il}}^{\frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}}} \quad (16)$$

由 $C_{c_{iai}}(L) = C_{ci}(L) \frac{|Z_{ai}|}{|Z_{ci}| + |Z_{ai}|} C_{ai}(L) \frac{|Z_{ci}|}{|Z_{ci}| + |Z_{ai}|}$ 和电中性条件得溶液相的电荷平衡式

$$\sum_{ci=cl}^{cn} |Z_{ci}| \frac{C_{c_{ial}}(L) \frac{1 + \frac{|Z_{ci}|}{|Z_{al}|}}{C_{al}(L) \frac{|Z_{ci}|}{|Z_{al}|}}}{C_{al}(L) \frac{|Z_{ci}|}{|Z_{al}|}} = \sum_{ai=al}^{an} |Z_{ai}| \frac{C_{c_{ial}}(L) \frac{1 + \frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}}{C_{cl}(L) \frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}}}{C_{cl}(L) \frac{|Z_{ai}|}{|Z_{cl}|}} \quad (17)$$

由电中性条件可得膜孔 L 处表面吸附层电荷平衡式

$$\sum_{ci=cl}^{cn} |Z_{ci}| C_{fi}(L) = \sum_{ai=al}^{an} |Z_{ai}| C_{fi}(L) - X_q(L) \quad (18)$$

将式 (11) 代入式 (18)，得膜孔 L 处膜表面吸附层的电荷平衡式

$$\begin{aligned} & \sum_{ci=cl}^{cn} \left[|Z_{ci}| + \frac{X_q(L)}{\rho} \right] K_{ci} C_{ci}(L) + \\ & X_q(L) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(L)}{\rho} \right] = \\ & \sum_{ai=al}^{an} \left[|Z_{ai}| - \frac{X_q(L)}{\rho} \right] K_{ai} C_{ai}(L) \end{aligned} \quad (19)$$

其中

$$K_{cn} = K_{H^+}, C_{cn}(L) = C_{H^+}(L)$$

$$K_{an} = K_{OH^-}, C_{an}(L) = C_{OH^-}(L)$$

将式 (15) ~ 式 (17) 代入式 (19)，整理得到一个一元多次方程。一价离子、多价离子、中性分子混合溶液的阳离子和阴离子的膜相与溶液相分配系数无解析表达式，需数值法求解。当溶液中离子均

为一价阳离子、阴离子时，该方程为一元二次方程。解该方程，单价电解质、中性分子混合溶液的膜表面吸附层阳离子 ci 和阴离子 ai 的膜相与溶液相的分配系数可表示为

$$K_{ci} = \frac{K_{c_{ial}}^2 b(L)}{K_{c_{ial}}^2} \left[-\frac{X_q(L)}{2c(L)} + \sqrt{\frac{X_q(L)^2}{4c(L)^2} + \frac{K_{c_{ial}}^2 a(L)}{b(L)^2 c(L)}} \right] \quad (20)$$

$$K_{ai} = \frac{K_{c_{ial}}^2 b(L)}{K_{c_{ial}}^2} \left[\frac{X_q(L)}{2a(L)} + \sqrt{\frac{X_q(L)^2}{4a(L)^2} + \frac{K_{c_{ial}}^2 c(L)}{b(L)^2 a(L)}} \right] \quad (21)$$

其中

$$a(L) = \left[1 - \frac{X_q(L)}{\rho} \right] C_{al}(L) \left[1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{K_{c_{ial}}^2 C_{ai}(L)}{K_{c_{ial}}^2 C_{al}(L)} \right]$$

$$b(L) = 1 - \sum_{i=1}^{n-cn-an} \frac{(1 - K_i) C_i(L)}{\rho} -$$

$$\frac{2}{\rho} \sqrt{\sum_{ci=cl}^{cn} C_{ci}(L) \sum_{ai=al}^{an} C_{ai}(L)}$$

$$c(L) = \left[1 + \frac{X_q(L)}{\rho} \right] C_{cl}(L) \left[1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{K_{c_{ial}}^2 C_{ci}(L)}{K_{c_{ial}}^2 C_{cl}(L)} \right]$$

1.2 电解质、中性分子混合溶液的膜相溶质扩散系数与膜相溶剂扩散系数之间的关系

对中性分子、电解质混合溶液，由于膜的渗透溶液体积通量恒定，有关系式^[10]： $J_{sv} = J_{svi} = u_{sw}$ 和 $J_{fv} = J_{fvi} = u_{fw}$ ；因此膜相中溶液渗透体积流量、膜孔中吸附层外侧溶液相的溶液体积渗透流量和多孔膜的溶液渗透体积流量之间有关系式^[10]

$$J_{fv} = \frac{J_v}{1 + \left(\frac{D_i}{D_{im}} \beta_i - 1\right) \phi} = \frac{J_v}{1 + \left(\frac{D_{c_{iai}}}{D_{c_{iaim}}} \beta_{c_{iai}} - 1\right) \phi} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} J_{sv} &= \frac{J_v D_i \beta_i}{D_{im} \left[1 + \left(\frac{D_i}{D_{im}} \beta_i - 1\right) \phi \right]} = \\ &= \frac{J_v D_{c_{iai}} \beta_{c_{iai}}}{D_{c_{iaim}} \left[1 + \left(\frac{D_{c_{iai}}}{D_{c_{iaim}}} \beta_{c_{iai}} - 1\right) \phi \right]} \end{aligned} \quad (23)$$

其中

$$\beta_{c_{iai}} = \frac{1 - \frac{D_{c_{iaim}}}{D_{wm}}}{1 - \frac{D_{c_{iai}}}{D_w}}, \beta_i = \frac{1 - \frac{D_{im}}{D_{wm}}}{1 - \frac{D_i}{D_w}}$$

由式 (22) 和式 (23) 可得

$$\frac{D_{c_{ial}}}{D_{c_{ialm}}} \beta_{c_{ial}} = \frac{D_{c_{2al}}}{D_{c_{2alm}}} \beta_{c_{2al}} = \dots = \frac{D_i}{D_{im}} \beta_i \quad (24)$$

由式 (24) 和 β_i 的表达式可得

$$D_{im} = \frac{D_{wm}}{1 + \frac{D_{c_{iai}} D_{wm}}{D_i D_{c_{iaim}}} \beta_{c_{iai}} \left(1 - \frac{D_i}{D_w}\right)} \quad (25)$$

1.3 单价电解质、中性分子混合溶液体系膜的溶液渗透体积通量方程和离子、总离子和中性分子的脱除率方程

电解质、中性分子混合溶液的离子对 $ciai$ 所对应盐的浓差极化比表达式和中性分子 i 的表达式可表示为^[10]

$$M_{ciai} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_{ciai}}\right)}{1 + [K_{ciai}(1-\lambda)\gamma(0) + \lambda] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ciai}}\right) - 1\right]} \quad (26)$$

$$M_i = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)}{1 + [K_i(1-\lambda)\gamma(0) + \lambda] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1\right]} \quad (27)$$

其中

$$\lambda = \frac{D_{ciai}\beta_{ciai}\phi}{D_{ciaim} + (D_{ciai}\beta_{ciai} - D_{ciaim})\phi} = \frac{D_i\beta_i\phi}{D_{im} + (D_i\beta_i - D_{im})\phi}$$

$$M_{ciai} = \frac{C_{ciai}(0)}{C_{ciai}}, M_i = \frac{C_i(0)}{C_i}$$

离子对 $ciai$ 所对应盐的脱除率方程和中性分子 i 的脱除率方程可表示为^[10]

$$R_{ciai} = R_{ciai} - \lambda(R_{ciai} - R_{sciai}) \quad (28)$$

$$R_i = R_{fi} - \lambda(R_{fi} - R_{si}) \quad (29)$$

其中

$$R_{ciai} = 1 - K_{ciai}M_{ciai}F_{ciai}\gamma(0)\exp\left(\frac{V_{ciai}\Delta p}{RT}\right)$$

$$R_{sciai} = 1 - M_{ciai}F_{ciai}^{\beta_{ciai}}\exp\left(\frac{V_{ciai}\Delta p}{RT}\right)$$

$$F_{ciai} = \exp\left\{-\frac{J_v\delta}{D_{ciaim}}\left[1 - \left(1 - \frac{D_{ciaim}}{D_{ciai}\beta_{ciai}}\right)\lambda\right]\right\}$$

$$V_{ciai} = \frac{|Z_{ai}|V_{ci} + |Z_{ci}|V_{ai}}{|Z_{ci}| + |Z_{ai}|}$$

$$R_{fi} = 1 - K_iM_iF_i\gamma(0)\exp\left(\frac{V_i\Delta p}{RT}\right)$$

$$R_{si} = 1 - M_iF_i^{\beta_i}\exp\left(\frac{V_i\Delta p}{RT}\right)$$

$$F_i = \exp\left\{-\frac{J_v\delta}{D_{im}}\left[1 - \left(1 - \frac{D_{im}}{D_i\beta_i}\right)\lambda\right]\right\}$$

其中

$$\gamma(0) = \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^n \frac{(1-K_i)C_i(0)}{\rho}}$$

由 β_i 、 β_{ciai} 的表达式，式 (28) 及文献 [10] 中的式 (22)，多孔膜的溶液渗透体积通量方程可表示为^[10]

$$J_v = \frac{V_w D_{wm}}{RT\delta} B \left\{ \Delta p + \frac{RT}{V_w} \ln \frac{\gamma(0) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(0)}{\rho}\right]}{\gamma(\delta) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(\delta)}{\rho}\right]} \right\} \quad (30)$$

其中

$$B = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{D_{ciaim}}{D_{ciai}\beta_{ciai}}\right)\lambda}$$

$$\sum_{i=1}^n C_i(0) = \sum_{i=1}^{n-cn-an} M_i C_i + 2\sqrt{\sum_{ci=cl}^{cn} \frac{M_{ciai}^2 C_{ci}}{M_{clal}} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{M_{ciai}^2 C_{ai}}{M_{clal}}}$$

$$\sum_{i=1}^n C_i(\delta) = \sum_{i=1}^{n-cn-an} C_i(\delta) + 2\sqrt{\sum_{ci=cl}^{cn} \frac{C_{ciai}(\delta)^2}{C_{clal}(\delta)} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{C_{ciai}(\delta)^2}{C_{clal}(\delta)}}$$

$$C_{ciai}(\delta) = (1 - R_{sciai})C_{ciai}$$

$$C_{clai}(\delta) = (1 - R_{sclai})C_{clai}$$

$$C_{clal}(\delta) = (1 - R_{sclal})C_{clal}$$

$$C_i(\delta) = (1 - R_{si})C_i$$

$$\gamma(\delta) = \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^n \frac{(1-K_i)C_i(\delta)}{\rho}}$$

$$\frac{\gamma(0)}{\gamma(\delta)} = \frac{(1-R_{clal})\exp\left(-\frac{V_{clal}\Delta p}{RT}\right)}{\lambda M_{clal} F_{clal}} - \frac{K_{clal}\gamma(0)(1-\lambda)}{\lambda}$$

溶液为单价离子、中性分子混合溶液体系时，由式 (20)、式 (21) 得

$$\gamma(0) = \frac{1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2}}{b(0) + \sqrt{4\left[1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2}\right] \frac{K_{clal}^2 a_0 c_0}{\rho^2} + \left[\frac{X_q(0)b(0)}{\rho^2}\right]^2}} \quad (31)$$

其中

$$a_0 = C_{al} \left(1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{K_{clai}^2 M_{clai}^2 C_{ai}}{K_{clal}^2 M_{clal}^2 C_{al}}\right)$$

$$b(0) = 1 - \sum_{i=1}^{n-cn-an} (1-K_i) \frac{M_i C_i}{\rho}$$

$$\frac{2}{\rho} \sqrt{\sum_{ci=cl}^{cn} \frac{M_{ciai}^2 C_{ci}}{M_{clal}} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{M_{ciai}^2 C_{ai}}{M_{clal}}}$$

$$c_0 = M_{clal}^2 C_{cl} \left(1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{K_{clai}^2 M_{clai}^2 C_{ci}}{K_{clal}^2 M_{clal}^2 C_{cl}}\right)$$

由式 (17) 可得单价离子、中性分子混合溶液的阳离子 ci 和阴离子 ai 的离子脱除率表达式

$$R_{ci} = 1 - \frac{(1-R_{ciai})^2}{1-R_{clal}} \sqrt{\frac{C_{al} \left[1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{(1-R_{clai})^2 C_{ai}}{(1-R_{clal})^2 C_{al}}\right]}{C_{cl} \left[1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{(1-R_{clai})^2 C_{ci}}{(1-R_{clal})^2 C_{cl}}\right]}} \quad (32)$$

$$R_{ai} = 1 - \frac{(1-R_{clai})^2}{1-R_{clal}} \sqrt{\frac{C_{cl} \left[1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{(1-R_{clai})^2 C_{ci}}{(1-R_{clal})^2 C_{cl}}\right]}{C_{al} \left[1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{(1-R_{clai})^2 C_{ai}}{(1-R_{clal})^2 C_{al}}\right]}} \quad (33)$$

由式 (17)、式 (32)、式 (33) 得单价离子、中性分子混合溶液的总离子脱除率方程

$$R_{\text{ion}} = 1 - \frac{\sum_{ci=1}^{cn} (1 - R_{c1ai})^2 C_{ci} \sum_{ai=1}^{an} (1 - R_{c1ai})^2 C_{ai}}{(1 - R_{c1al})^2 \sum_{ci=1}^{cn} C_{ci} \sum_{ai=1}^{an} C_{ai}} \quad (34)$$

多价离子、中性分子混合溶液体系由于其阴、阳离子的膜相与溶液相的分配系数无解析表达式，其离子对和中性分子的脱除率和溶液渗透体积通量无解析表达式，只能采用数值法求解。

1.4 单价电解质、中性分子混合溶液体系溶质的离子浓缩倍数表达式

由物料平衡，多孔膜高压侧离子对 c_{iai} 所对应盐和中性分子 i 的物料平衡可表示为

$$d[VC_{c_{iai}}(V)] = -[\lambda C_{c_{iai}}(0, V) + (1 - \lambda)C_{f_{iai}}(0, V)]dV \quad (35)$$

$$d[VC_i(V)] = -[\lambda C_i(0, V) + (1 - \lambda)C_{fi}(0, V)]dV \quad (36)$$

由式 (11) 和 $dV = -dV_p$ 及 $RC = \frac{V_p}{V_0}$ ，得多孔膜高压侧离子对 c_{iai} 所对应盐和中性分子 i 的浓度-回收率的微分方程

$$\frac{d \ln C_{c_{iai}}(RC)}{d \ln(1 - RC)} = 1 - M_{c_{iai}}(RC) [\lambda + K_{c_{iai}}(1 - \lambda)\gamma(0)] \quad (37)$$

$$\frac{d \ln C_i(RC)}{d \ln(1 - RC)} = 1 - M_i(RC) [\lambda + K_i(1 - \lambda)\gamma(0)] \quad (38)$$

将式 (26)、式 (27) 分别代入式 (37)、式 (38)，结合溶液相电荷平衡式 (17)，进行数值积分，可求得离子和中性分子的浓缩比。

溶液为单价离子、中性分子混合溶液体系时，当溶液浓度很稀，即 $\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\rho} \ll 1$ ，可忽略时，由式 (31) 知

$$\gamma(0) \approx 1 - \frac{|X_q(0)|}{\rho} \quad (39)$$

将式 (39) 代入式 (26)、式 (27) 和式 (37)、式 (38) 积分得单价离子、中性分子混合溶液体系离子对 c_{iai} 所对应盐和中性分子 i 的浓缩比的近似表达式

$$N_{c_{iai}} = (1 - RC)^{1+\left\{K_{c_{iai}} \left[1 - \frac{|X_q(0)|}{\rho}\right]^{(1-\lambda)+\lambda}\right\}} \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{c_{iai}}}\right) - 1 \right] \quad (40)$$

$$N_i = (1 - RC)^{1+\left\{K_i \left[1 - \frac{|X_q(0)|}{\rho}\right]^{(1-\lambda)+\lambda}\right\}} \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1 \right] \quad (41)$$

由式 (17) 和式 (40) 可得单价离子、中性分子混合溶液体系阳离子 c_i 和阴离子 a_i 的浓缩比近似表达式

$$N_{c_i} = \frac{N_{c_{ial}}^2}{N_{c_{lal}}} \sqrt{\frac{C_{al} \left(1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{N_{c_{ial}}^2 C_{ai}}{N_{c_{lal}}^2 C_{al}}\right)}{C_{cl} \left(1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{N_{c_{ial}}^2 C_{ci}}{N_{c_{lal}}^2 C_{cl}}\right)}} \quad (42)$$

$$N_{a_i} = \frac{N_{c_{ial}}^2}{N_{c_{lal}}} \sqrt{\frac{C_{cl} \left(1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{N_{c_{ial}}^2 C_{ci}}{N_{c_{lal}}^2 C_{cl}}\right)}{C_{al} \left(1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{N_{c_{ial}}^2 C_{ai}}{N_{c_{lal}}^2 C_{al}}\right)}} \quad (43)$$

2 结果与讨论

2.1 膜相溶质扩散系数的讨论

单组分溶质水溶液由于水可电离出 H^+ 和 OH^- ，因此单组分水溶液实际为溶质、水分子、 H^+ 和 OH^- 的混合溶液。由式 (25) 可知单组分溶质水溶液的膜相扩散系数为

$$D_{im} = \frac{D_{wm}}{1 + \frac{D_{H^+OH^-} D_{wm}}{D_i D_{H^+OH^- m}} \beta_{H^+OH^-} \left(1 - \frac{D_i}{D_w}\right)} \quad (44)$$

当已知一种溶质的膜相溶质扩散系数时，可由式 (44) 求出另一溶质的膜相溶质扩散系数。

2.2 荷电膜的纯水渗透通量

由 $K_{H^+} K_{OH^-} = 1$ 、 $K_w = C_{H^+}(L)C_{OH^-}(L)$ 和电中性条件知 $C_{H^+}(0) = C_{OH^-}(0) = C_{H^+}(\delta) = C_{OH^-}(\delta)$ ；因此由式 (6) 和式 (30)，荷电膜的纯水渗透通量可表示为

$$J_v = \frac{V_w D_{wm}}{RT\delta} B \Delta p \quad (45)$$

2.3 中性分子、单价电解质混合溶液的离子对所对应盐、中性分子的脱除率和溶液体积渗透通量随离子（或中性分子）浓度的变化

由式 (6) 知：当 $C_{H^+}(L) = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ 时，膜不带电荷；当 $C_{H^+}(L) > \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ 时，膜带正电荷；当 $C_{H^+}(L) < \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ 时，膜带负电荷。当溶液为单价混合电解质、中性分子稀溶液时，由式 (30)、式 (31) 知，当

$$\frac{\gamma(0)}{\gamma(\delta)} = \frac{1 - \sum_{i=1}^n C_i(0)}{1 - \sum_{i=1}^n C_i(\delta)}$$

即关系式 (46) 成立时， J_v 有极大值。

$$1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2} \frac{b(0) + \sqrt{4 \left[1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2}\right] \frac{K_{c_{ial}}^2 a_0 c_0}{\rho^2} + \left[\frac{X_q(0)b(0)}{\rho^2}\right]^2}}{\rho^2} =$$

$$\frac{(1 - R_{c_{lai}}) \exp\left(-\frac{V_{c_{lai}} \Delta p}{RT}\right)}{K_{c_{lai}} (1 - \lambda) M_{c_{lai}} F_{c_{lai}}} - \frac{\lambda \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(0)}{\rho}\right]}{K_{c_{lai}} (1 - \lambda) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(\delta)}{\rho}\right]} \quad (46)$$

由于式中

$$a_0 = C_{al} \left(1 + \sum_{ai=a2}^{an} \frac{K_{c_{lai}}^2 M_{c_{lai}}^2 C_{ai}}{K_{c_{lai}}^2 M_{c_{lai}}^2 C_{al}}\right)$$

$$b(0) = 1 - \sum_{i=1}^{n-cn-an} (1 - K_i) \frac{M_i C_i}{\rho}$$

$$\frac{2}{\rho} \sqrt{\sum_{ci=c1}^{cn} \frac{M_{c_{lai}}^2 C_{ci}}{M_{c_{lai}}} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{M_{c_{lai}}^2 C_{ai}}{M_{c_{lai}}}}$$

$$c_0 = M_{c_{lai}}^2 C_{cl} \left(1 + \sum_{ci=c2}^{cn} \frac{K_{c_{lai}}^2 M_{c_{lai}}^2 C_{ci}}{K_{c_{lai}}^2 M_{c_{lai}}^2 C_{cl}}\right)$$

$$\sum_{i=1}^n C_i(0) = \sum_{i=1}^{n-cn-an} M_i C_i + 2 \sqrt{\sum_{ci=c1}^{cn} \frac{M_{c_{lai}}^2 C_{ci}}{M_{c_{lai}}} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{M_{c_{lai}}^2 C_{ai}}{M_{c_{lai}}}}$$

$$\sum_{i=1}^n C_i(\delta) = \sum_{i=1}^{n-cn-an} C_i(\delta) + 2 \sqrt{\sum_{ci=c1}^{cn} \frac{C_{c_{lai}}(\delta)^2}{C_{c_{lai}}(\delta)} \sum_{ai=a1}^{an} \frac{C_{c_{lai}}(\delta)^2}{C_{c_{lai}}(\delta)}}$$

$$C_{c_{lai}}(\delta) = (1 - R_{s_{c_{lai}}}) C_{c_{lai}}$$

$$C_{c_{lai}}(\delta) = (1 - R_{s_{c_{lai}}}) C_{c_{lai}}$$

$$C_{c_{lai}}(\delta) = (1 - R_{s_{c_{lai}}}) C_{c_{lai}}$$

$$C_i(\delta) = (1 - R_{s_i}) C_i$$

式 (46) 可化为溶质浓度的多次方程, 因此该式的溶质浓度解可能有一个或多个正值解。其浓度解的值依赖于膜电荷密度、各溶质组分的膜相与溶液相的分配系数、溶质膜相扩散系数和膜的孔隙率及溶质的脱除率。因此 J_v 随离子浓度 (或中性分子的浓度) 的变化曲线可能出现一个或多个极大值。当

$$\gamma(0) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(0)}{\rho}\right] / \gamma(\delta) \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_i(\delta)}{\rho}\right] < 1$$

时, 由式 (30) 知: 溶液渗透通量小于溶液纯水渗透通量。因此荷电膜的溶液渗透体积通量随溶质浓度变化曲线将可能先出现一个极小值, 再出现一个极大值, 即已知的荷电膜的水的异常渗透现象。所指出的荷电膜的水渗透通量随盐浓度的变化曲线出现极小值的现象被 Samuel 等^[6] 用所提出的电荷调控的一维传质模型所预测 (见文献^[6] 中的图 11)。

由式 (28)、式 (30) 和式 (31) 知: 当 $(1 - R_{f_{c_{lai}}})(1 - \lambda) = \lambda(1 - R_{s_{c_{lai}}})$, 即式 (47) 成立时, 离子对 c_{lai} 所对应盐的脱除率有极大值。

$$\frac{1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2}}{b(0) + \sqrt{4 \left[1 - \frac{X_q(0)^2}{\rho^2}\right] \frac{K_{c_{lai}}^2 a_0 c_0}{\rho^2} + \left[\frac{X_q(0)}{\rho} b(0)\right]^2}} = \frac{\lambda}{K_{c_{lai}} (1 - \lambda)} F_{c_{lai}}^{\beta_{c_{lai}} - 1} \quad (47)$$

由于式 (47) 可化为溶质浓度的多次方程, 因此该式的溶质浓度解可能有一个或多个正值解。其浓度解的值依赖于膜电荷密度、各溶质组分的膜相与溶液相的分配系数、溶质膜相扩散系数和膜的孔隙率。若该式浓度解有一个以上, 则荷电膜的盐脱除率随溶质浓度变化曲线将可能出现极大值和极小值。盐脱除率随溶质浓度变化曲线出现极大值的现象被 Bartels 等^[12] 用荷电芳香聚酰胺复合苦咸水反渗透膜组件做的氯化钠浓度对脱除率的影响所证实 (见文献^[12] 中的图 4)。

2.4 阳离子脱除率、氢离子脱除率和渗透通量随盐浓度和 pH 值的变化

由式 (32)、式 (33) 和 $K_{H^+} K_{OH^-} = 1$ 知: MX-HX 或 MX-MOH 混合溶液的钠离子脱除率、氢离子脱除率和 X^- 脱除率可表示为

$$R_{M^+} = 1 - (1 - R_{MX}) \frac{C_{X^-} \left[1 + \frac{K_w}{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+} C_{X^-}}\right]}{C_{M^+} \left[1 + \frac{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+}}{(1 - R_{MX})^2 C_{M^+}}\right]} \quad (48)$$

$$R_{H^+} = 1 - \frac{(1 - R_{HX})^2}{(1 - R_{MX})} \sqrt{\frac{C_{X^-} \left[1 + \frac{K_w}{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+} C_{X^-}}\right]}{C_{M^+} \left[1 + \frac{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+}}{(1 - R_{MX})^2 C_{M^+}}\right]}} \quad (49)$$

$$R_{X^-} = 1 - (1 - R_{MX}) \sqrt{\frac{C_{M^+} \left[1 + \frac{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+}}{(1 - R_{MX})^2 C_{M^+}}\right]}{C_{X^-} \left[1 + \frac{K_w}{(1 - R_{HX})^2 C_{H^+} C_{X^-}}\right]}} \quad (50)$$

由 $K_{H^+} K_{OH^-} = 1$ 、 $K_w = C_{H^+}(L) C_{OH^-}(L)$ 、式

$$(15)、式 (16) 和 $C_{c_{lai}}(L) = C_{ci}(L) \frac{|z_{ci}|}{|z_{ci}| + |z_{ai}|} \times C_{ai}(L) \frac{|z_{ai}|}{|z_{ci}| + |z_{ai}|}$ 得$$

$$K_{MX} = K_{HX} K_{MOH} \quad (51)$$

$$M_{MX} = M_{HX} M_{MOH} \quad (52)$$

由式 (51)、式 (52) 知: $K_{HX} < 1$ 、 $K_{MOH} < 1$, 即溶剂优先吸附时, $K_{MX} < K_{HX}$; 由于 H^+ 的扩散系数为 M^+ 扩散系数的数倍, 因此 HX 的膜相扩散系数大于 MX 的膜相扩散系数。因此由式 (28) 知: $R_{HX} < R_{MX}$; 因此由溶液电中性条件知 $pH = 7 + \lg \frac{(1 - R_{HX})}{(1 - R_{MX})} + \frac{1}{2} \lg \left[\left(\frac{R_{MX}}{R_{HX}} - 1 \right) \left(1 - \frac{R_{MX}}{2 - R_{HX}} \right) \right]$ 时

$$R_{M^+} = R_{X^-} = R_{MX} > R_{H^+} = 1 - \frac{(1 - R_{HX})^2}{1 - R_{MX}}$$

$R_{MX} \geq 2R_{HX} - R_{HX}^2$ 时

$$R_{H^+} < 0$$

$R_{MX} < 2R_{HX} - R_{HX}^2$ 时

$$R_{H^+} > 0$$

$$pH < 7 + \lg \frac{(1-R_{HX})}{(1-R_{MX})} + \frac{1}{2} \lg \left[\left(\frac{R_{MX}}{R_{HX}} - 1 \right) \left(1 - \frac{R_{MX}}{2-R_{HX}} \right) \right]$$

$$R_{M^+} > R_{MX} > R_{X^-} > R_{H^+}; R_{H^+} > 1 - \frac{(1-R_{HX})^2}{1-R_{MX}}$$

$$\frac{\left[\frac{(1-R_{HX})^2}{(1-R_{MX})^2} - 1 \right] C_{H^+} - \frac{K_w (1 - (1-R_{HX})^2)}{(1-R_{HX})^2} C_{H^+}}{C_{M^+} + \frac{(1-R_{HX})^2}{(1-R_{MX})^2} C_{H^+}} \leq 1 -$$

$\frac{(1-R_{HX})^4}{(1-R_{MX})^2}$ 时

$$R_{H^+} \leq 0$$

$$pH > 7 + \lg \frac{(1-R_{HX})}{(1-R_{MX})} + \frac{1}{2} \lg \left[\left(\frac{R_{MX}}{R_{HX}} - 1 \right) \left(1 - \frac{R_{MX}}{2-R_{HX}} \right) \right]$$

$$R_{X^-} > R_{MX} > R_{M^+} > R_{H^+}; R_{H^+} < 1 - \frac{(1-R_{HX})^2}{(1-R_{MX})}$$

$$\frac{\frac{K_w [1 - (1-R_{HX})^2]}{(1-R_{HX})^2} C_{H^+} - \left[\frac{(1-R_{HX})^2}{(1-R_{MX})^2} - 1 \right] C_{H^+}}{C_{M^+} + \frac{(1-R_{HX})^2}{(1-R_{MX})^2} C_{H^+}} \geq 1 -$$

$\frac{(1-R_{HX})^4}{(1-R_{MX})^2}$ 时

$$R_{H^+} \leq 0$$

由式 (6) 知： $|X_q(0)|$ 随溶液的 pH 值增大先下降后上升，在等电点处有 $|X_q(0)| = 0$ ；溶液的 pH 值变化伴随着离子浓度的变化。因此由 2.3 的讨论知，MX 和 HX 的脱除率随 pH 值的变化曲线将出现极大值和极小值，因此由上述离子表达式可知，离子脱除率随 pH 值的变化曲线将有极大值和极小值，随 pH 值增大，离子脱除率大小顺序由 $R_{M^+} > R_{X^-} > R_{H^+}$ 变化到 $R_{M^+} = R_{X^-} > R_{H^+}$ 再变化到 $R_{X^-} > R_{M^+} > R_{H^+}$ ，在特定的 pH 值范围内，氢离子的去除率可能为负值。此变化趋势与 Tanninen 等^[2] 的实验（见文献 [2] 中的图 1、图 2）和 Childress 等^[1] 的实验（见文献 [1] 图 7）及 Samuel 等^[6] 用所提出的电荷调控的一维传质模型所模拟的离子脱除率随 pH 值的变化规律（见文献 [6] 中的图 7）相符。

2.5 一元有机酸、有机酸盐水混合溶液体系有机酸的脱除规律的讨论

有机酸的总脱除率可表示为^[10]

$$R_{THA} = R_{HA} + (R_{A^-} - R_{HA})\alpha \quad (53)$$

其中有机酸的电离度 α 可表示为

$$\alpha = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

由 $1 - R_{HA} = (1 - R_{H^+A^-})^2$ 和式 (33) 及电中性条件， R_{A^-} 可表示为

$$R_{A^-} = 1 - (1 - R_{MA}) \sqrt{\frac{C_{THA}\alpha + \left[\frac{(1-R_{HA})}{(1-R_{MA})^2} - 1 \right] 10^{-pH}}{C_{THA}\alpha + \frac{10^{pH-pK_w}}{1-R_{HA}}}} \quad (54)$$

对有机酸、有机酸盐溶液，若认为膜相中的有机酸的离解常数与溶液相中的离解常数相同，则离子对 H^+A^- 的膜相与溶液相的分配系数、浓差极化比和分子态 HA 的膜相与溶液相的分配系数、浓差极化比有以下关系

$$K_{HA} = K_{H^+A^-}^2$$

$$M_{HA} = M_{H^+A^-}$$

则式 (31) 中的各参数可表示为

$$a_0 = \alpha C_{THA} \left(1 + \frac{10^{pH-pK_w}}{K_{HA} M_{HA} \alpha C_{THA}} \right)$$

$$b(0) \approx 1 - \frac{2M_{MA}}{\rho} (C_{HA}\alpha + 10^{pH-pK_w}) \times$$

$$\sqrt{1 + \frac{(M_{HX} - M_{MA}^2) 10^{-pH}}{M_{MA}^2 C_{HA} \alpha} - \frac{M_{HA} C_{HA}}{\rho} (1 - K_{HA}) (1 - \alpha)}$$

$$c_0 = M_{MA}^2 C_{THA} \alpha \left[1 + \left(\frac{K_{HA} M_{HA}}{K_{MA} M_{cl,bl}^2} - 1 \right) \frac{10^{pH}}{C_{THA} \alpha} + \frac{10^{pH-pK_w}}{C_{THA} \alpha} \right]$$

由式 (28)、式 (29) 和式 (54) 可计算出特定膜渗透通量下的有机酸分子的脱除率和有机酸阴离子的脱除率，代入式 (53) 即可求出有机酸的总脱除率。由式 (31) 知， $\gamma(0)$ 随电离度增大而减小，因此由式 (28)、式 (29) 知，在溶液渗透通量恒定时，有机酸分子的脱除率和有机酸盐的脱除率随电离度增大而增大。因此由有机酸的总脱除率表达式可得出以下结论。

(1) 给出了文献 [13] 所给出的可解离有机物的脱除率与 pH 值关系式

$$R_{THA} = K_1 \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pK_a} + 10^{-pH}} + K_2$$

其中的参数的物理意义，即

$$K_1 = R_{A^-} - R_{HA}, K_2 = R_{HA}$$

由于有机酸分子的脱除率和有机酸盐的脱除率随电离度增大而增大。因此有机酸的总脱除率与电离度呈非线性关系。由于有机酸分子的脱除率和有机酸盐的脱除率随电离度增大而增大，导致文献 [12] 中的关系式中的 K_1 和 K_2 随电离度增大而变化。由此可能解释对氨基苯甲酸的去除率随 pH 值的变化曲线^[13] 脱除率预测值比脱除率实验值偏高的原因。

(2) 因甲醇的极性小于水，因此甲醇溶液中的电离度小于水中的电离度。由式 (6)、式 (31)

知：甲醇中的 $|X_q(L)|$ 小于在水中的 $|X_q(L)|$ ；甲醇中的 $\gamma(0)$ 大于水中的 $\gamma(0)$ ；有机酸分子在甲醇中的膜相与溶液相的分配系数小于在水中的膜相与溶液相的分配系数；有机酸盐在醇中的膜相与溶液相的分配系数大于在水中的膜相与溶液相的分配系数。由式 (28)、式 (29) 和式 (54)，可看出对氨基苯甲酸分子在甲醇中的脱除率大于其在水中的脱除率；对氨基苯甲酸阴离子的脱除率小于在水中的脱除率；由此可以解释对氨基苯甲酸在甲醇中的脱除率随 pH 值的变化曲线呈现出在低 pH 值时对氨基苯甲酸的脱除率大于其在水中的脱除率，在高 pH 值时对氨基苯甲酸的脱除率小于其在水中的脱除率的原因。

2.6 中性分子、单价电解质混合溶液中的中性分子和离子浓缩比的讨论

由式 (40)、式 (41) 可知：离子对所对应盐和中性分子的浓缩比随其对应的溶质膜相与溶液相分配系数增大而降低。优先吸附在膜表面的中性分子的浓缩比小于 1，这是由于中性分子被吸附在膜面所导致。这一点可由 Nghiem 等^[8-9] 所提出的激素溶液的吸附-扩散纳滤去除机理佐证。离子的浓缩比依赖于溶液中离子组成和对应盐的浓缩比。离子浓缩比表达式 (40)、式 (41) 可能能够解释浓缩液与料液和渗透液的离子物料衡算不平衡的现象^[14]。

3 结 论

本文在多孔膜的溶质脱除率方程和溶液渗透通量方程的基础上由溶液电中性条件导出了荷电膜的单价电解质、中性分子混合溶液体系的离子脱除率方程，中性分子的脱除率方程，溶液渗透体积通量方程和离子、中性分子的浓缩比表达式。由方程的函数性质讨论了荷电膜的单价电解质、中性分子混合溶液的溶质组分脱除率和溶液渗透体积通量随离子浓度、pH 值的变化规律。离子对对应盐和中性分子的脱除率和溶液渗透体积通量随浓度变化曲线出现极大和极小值的现象被预测。由此得出了下列结论。

(1) 随 pH 值的增加，单价电解质溶液的阳离子、阴离子和氢离子的脱除率变化顺序为由 $R_{M^+} > R_{X^-} > R_{H^+}$ 变化到 $R_{M^+} = R_{X^-} > R_{H^+}$ 再变化到 $R_{X^-} > R_{M^+} > R_{H^+}$ ，离子脱除率变化曲线将出现极大和极小值。

(2) 有机酸的总脱除率表达式阐明了文献 [13] 所给出的可解离有机物的脱除率与 pH 值关系式中参数的物理意义。在溶液渗透通量恒定时，有机酸分子的脱除率和有机酸盐的脱除率随电离度增大而增大。此关系式可以解释文献 [13] 中的关系式拟合的对氨基苯甲酸的去除率随 pH 值的变化曲线^[13] 出现脱除率预测值高于脱除率实验值的原因。对氨基苯甲酸在甲醇中的脱除率随 pH 值的变化曲线呈现出在低 pH 值时对氨基苯甲酸的脱除率大于其在水中的脱除率，在高 pH 值时对氨基苯甲酸的脱除率小于其在水中的脱除率的现象的原因是由于有机酸分子在甲醇中的膜相与溶液相的分配系数小于在水中的膜相与溶液相的分配系数，有机酸盐在醇中的膜相与溶液相的分配系数大于在水中的膜相与溶液相的分配系数所致。

符 号 说 明

- B ——参数
- C ——溶质组分的料液浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $C(L)$ ——膜中 L 处溶质组分的浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- C_m ——膜表面总吸附位密度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $C_{RH}(L)$ ——膜表面 L 处吸附位 RH 密度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $C_{RH_2^+}(L)$ ——膜表面 L 处吸附位 RH_2^+ 密度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $C_{R^-}(L)$ ——膜表面 L 处吸附位 R^- 密度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- D ——扩散系数， $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- F ——Faraday 常数， $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- J_{iv} ——膜相溶液体积渗透通量， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- J_{sv} ——膜孔吸附层外侧的溶液体积渗透通量， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- J_v ——溶液渗透体积流量， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- K ——溶质组分的膜相与溶液相分配系数
- k ——溶质组分的传质系数， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- L ——沿膜中溶液流动方向的坐标
- M ——溶质组分的浓差极化比
- N ——溶质组分的浓缩比
- Δp ——膜两侧的压力差，MPa
- R ——气体常数， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- R_i ——中性分子的脱除率
- R_{ai}, R_{ci} ——分别为阴离子 ai 、阳离子 ci 的脱除率
- R_{ciai} ——离子对 $ciai$ 所对应盐的脱除率
- R_{THA} ——有机酸的总脱除率
- T ——热力学温度，K
- u ——迁移速度， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- V ——溶液体积， m^3

$V_{c,ai}^+$, $V_{c,i}^-$ ——分别为离子对、中性分子的体积,
 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

V_p ——渗透液体积, m^3

V_w ——溶剂(水)的体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

V_0 ——料液初始体积, m^3

$X(L)$ ——膜中 L 处溶质组分的摩尔分数

$X_q(L)$ ——膜中 L 处的净电荷密度

Z ——离子的荷电数

α ——有机酸的电离度

β ——参数

$\gamma(0)$, $\gamma(\delta)$ ——参数

δ ——膜分离皮层厚度

λ ——膜孔隙率的表征参数

ρ ——溶液密度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

ϕ ——膜的孔隙率

$\Delta\psi$ ——膜表面电位, V

下角标

ai ——阴离子 i

ci ——阳离子 i

cai ——离子对

i ——中性分子 i

$fciai$ ——膜相的离子对

$sciai$ ——溶液相的离子对

fi ——膜相的中性分子 i

si ——溶液相的中性分子 i

$caim$ ——膜相的离子对

im ——膜相中的中性分子 i

w ——溶剂(水)

wm ——膜相中的溶剂(水)

[4] Fu Sheng (付升), Yu Yangxin (于养信), Wang Xiaolin (王晓琳). Theoretical investigation on the separation characteristics of electrolyte solutions with the nanofiltration membranes (I): Single electrolyte solutions. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2006, **64** (22): 2241-2246

[5] Fu Sheng (付升), Yu Yangxin (于养信), Wang Xiaolin (王晓琳). Theoretical investigation on the separation characteristics of electrolyte solutions with the nanofiltration membranes (II): Mixed electrolyte solutions. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2007, **65** (10): 923-929

[6] Samuel de Lint W B, Biesheuvel P M, Verweij H. Application of the charge regulation model to transport of ions through hydrophilic membranes: one-dimensional transport model for narrow pores (nanofiltration). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **251**: 131-142

[7] Bandiai S, Mazzoni C. Modeling the amphoteric behaviour of polyamide nanofiltration membranes. *Desalination*, 2005, **184**: 327-336

[8] Nghiem L D, Schafer A I, Elimelech M. Remove of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 1888-1896

[9] Nghiem Long D, Schafer A I. Nanofiltration of hormone mimicking trace organic contaminants. *Separation Science and Technology*, 2005, **40**: 2633-2649

[10] Ji Chaoqing (姬朝青), Chen Hao (陈浩). Physical chemistry study on RO and NF process (I). *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (3): 601-606

[11] Ji Chaoqing (姬朝青). Equation of solute rejection rate in reverse osmosis process. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1994, **45** (3): 366-370

[12] Bartels C, Franks R, Rybar S, Schierach M, Wilf M. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination*, 2005, **184**: 185-195

[13] Nunes S P, Peinemann K V. Membrane Technology in the Chemical Industry (膜技术在化学工业中的应用). Ma Runyu (马润宇), Wang Yanhui (王艳辉), Yan Jianmin (阎建民), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2005

[14] Amjad Z. Reverse Osmosis-Membrane Technology Water and Industrial Application (反渗透-膜技术·水化学和工业应用). Yin Qi (殷琦), Hua Yaizu (华耀祖), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1999

References

- [1] Childress A E, Elimelech M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 3710-3716
- [2] Tanninen J, Nystrom M. Separation ions in acidic conditions using NF. *Desalination*, 2002, **147**: 295-299
- [3] Su Meng (苏萌), Wang Daxin (王大新), Wang Xiaolin (王晓琳), Masaaki A (安藤雅明), Takuji S (新谷卓司). Separation performance of nanofiltration membrane for binary electrolyte solutions. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (12): 2357-2360