

水和盐分子在反渗透膜内扩散过程的分子模拟

刘清芝¹, 杨登峰¹, 胡仰栋²

(1. 青岛农业大学化学与药学院, 青岛 266109; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100)

摘要 采用分子动力学模拟方法研究了水和盐分子(NaCl, MgCl₂, CaSO₄, K₂SO₄)在8种反渗透复合膜中的扩散状态及扩散系数. 并对膜材料的结构单体与水和盐分子在膜内扩散系数相关性进行了分析与讨论. 在所模拟的8种膜内, 随着膜种类的不同, 水分子在其中的扩散系数有明显的变化, 且扩散系数的变化规律与实验所得到的膜的水通量一一对应. NaCl分子中的Na⁺和Cl⁻在膜内的扩散速率不一致, 其扩散系数值在同种膜中相差较大, 且当盐分子单独存在时, 制约其在膜内扩散过程的离子只与膜种类有关, 与盐分子本身无关. 在同种膜中, 水分子的扩散过程不受体系中盐分子类型的影响.

关键词 分子模拟; 反渗透膜; 扩散系数; 膜材料

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)03-0568-05

反渗透膜在膜海水淡化领域中占有重要地位, 其中以复合膜的性能最好. 因此, 对于反渗透复合膜的设计和应用等方面的研究具有重要意义. 然而到目前为止, 对理想的高分子反渗透膜的设计还只基于实验和一些并不十分完整的理论^[1]. 随着分子模拟技术的不断成熟, 人们越来越多地采用分子模拟研究有关膜方面的问题.

关于膜分子模拟方面的研究已有大量的报道^[2~6]. 这些研究结果表明, 对于链长较短的受限聚合物熔体, 随着膜厚的增加, 体系内部高分子链的松弛时间逐渐减少; 对于链长较长的受限体系, 聚合物链的松弛时间随着膜厚的增加呈先减少后增加的趋势.

目前, 针对反渗透复合膜的研究较少, 且多数集中在分子在膜内的运动状态. Kotelyanskii 等^[7~9]研究了水在水合的无定形聚酰胺膜中的扩散机理. 他们分别考虑了加盐和无盐两种情况, 通过对模拟结果的分析发现, 水在膜中有一个明显的连续跳跃式状态, 水从一个状态到另一个状态需要克服弱的结合力, 还分别研究了膜的交联度、膜的动力学以及氢键对水在膜中扩散的影响. 研究结果同样表明, 水在膜中呈现跳跃式的扩散模式. 但针对分子在膜内的扩散系数以及与之相关的结构-性能关系的研究则较少. 本文以8种反渗透复合膜为研究对象, 对水和NaCl及海水中其它3种主要盐分子在膜中的扩散系数进行了一系列模拟计算, 并通过对比得到影响膜扩散性质的几个主要因素.

1 模拟细节

1.1 模型的建立

对于8种反渗透膜(TMC/MPD, TMC/MMPD, TMC-HT/MMPD, HT/MMPD, CFIC/MMPD, CFIC/MPD, ICIC-IPC/MPD 和 ICIC-HT/MPD), 首先构造膜的重复单元, 各主链上的交联分别通过连接主链结构单体中的—OCOCl, —NCO 或—COCl 基团与—NH₂ 基团实现, 以 ICIC-HT/MPD 膜为例, 其重复单元如图 1 所示. 在重复单元的基础上构造含一定数目重复单元的高分子链. 将构造好的高分子链进行静态结构优化直到任意一个原子的最大能量梯度小于 10 kJ · mol⁻¹ · nm⁻¹, 优化方法采用“Smart minimizer”方式. ICIC-HT/MPD 膜优化后的模型如图 2 所示.

在膜分子链模型的前提下, 构建膜体系模型. 构造温度为 298 K, 为了避免在模型构造过程中产生耦合或苯环刺穿现象, 模型构造的起始密度设为 0.1 g/mL. 体系中加入的高分子链为 1 个, 水分子为

收稿日期: 2008-05-04.

基金项目: 青岛农业大学高层次人才启动基金(批准号: 630802)资助.

联系人简介: 刘清芝, 女, 博士, 讲师, 主要从事分子模拟方面的研究. E-mail: liuqz2001@163.com

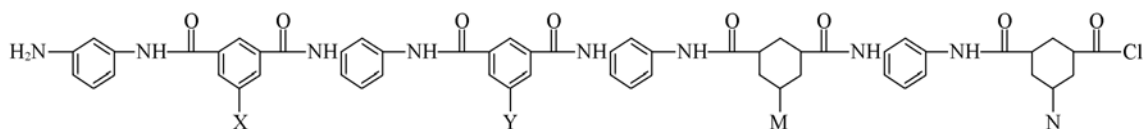


Fig. 1 Repeated unit of ICIC-HT/MPD membrane model

X: —NHCO—NH—; Y: —NH₂; M: —CO—NH—; N: —COOH.

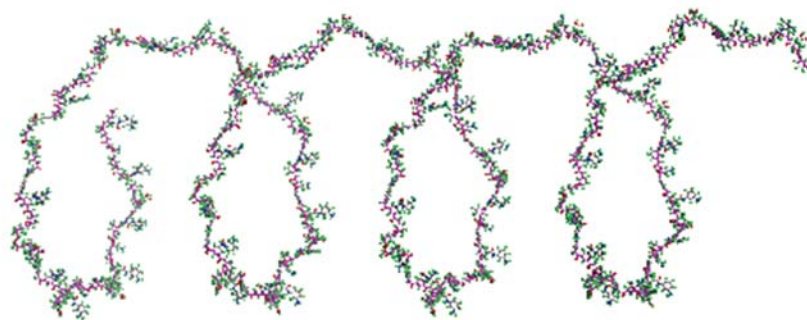


Fig. 2 Optimized molecular chain model of ICIC-HT/MPD membrane

285 个, NaCl 分子为 1 个. NaCl 在水中的浓度大约为 0.19 mol/L. 此浓度比以往文献中报道^[10]的输入浓度高很多(大约 0.036 mol/L), 但比其在海水中的浓度小很多(大约为 0.5 mol/L). 相对于模拟体系的容纳能力, 这个浓度是目前模拟水平所能模拟的最低浓度. 为保证所建立模型的准确性, 对所建立的模型采用多步增加压力和模拟退火以进行多步结构优化^[3], 使模型逐步达到或接近设定密度. 8 种膜的模拟晶格参数如表 1 所示.

Table 1 Cell parameters of membrane model during constructing process

Membrane	Atom number	Diffusion molecule	Experimental density/(g·mL ⁻¹)	Model density/(g·mL ⁻¹)	Cell parameter/nm
TMC/MPD	2797	H ₂ O, NaCl	1.38	1.37	3.034
TMC/MMPD	4639	H ₂ O, NaCl	1.38	1.37	3.556
TMC-HT/MMPD	5749	H ₂ O, NaCl	1.39	1.38	3.777
HT/MMPD	6619	H ₂ O, NaCl	1.38	1.38	3.887
CFIC/MMPD	6019	H ₂ O, NaCl	1.39	1.38	3.775
CFIC/MPD	5659	H ₂ O, NaCl	1.38	1.37	3.855
ICIC-IPC/MPD	5019	H ₂ O, NaCl	1.37	1.36	3.676
ICIC-HT/MPD	5749	H ₂ O, NaCl	1.38	1.38	3.795

1.2 动力学模拟参数

模拟过程所有的计算都基于 COMPASS 分子力场. 非键合势包括范德华势(E_{vdW})和静电相互作用势, 其中范德华势被描述成 Lennard-Jones-9-6 函数:

$$E_{vdW} = 4.19 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

静电相互作用表示分子中各原子静电荷的库仑相互作用对势能的贡献, 其可写作为

$$E_{elec} = 4.19 \sum_{i>j} \left(\frac{10q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (2)$$

式中, E_{elec} , E_{vdW} 分别代表静电相互作用势和范德华势(kJ/mol). ε_{ij} 代表介电常数; q_i , q_j 代表相互作用的电荷(电子), r_{ij} 代表范德华相互作用有效半径(nm). 所采用的模拟温度为 298 K. 采用的等温 MD 模拟是基于 Andersen 温度控制方法的 NVT 系综法. 模拟起始构型为面心立方晶格, 各粒子的起始取向为随机取向, 允许的构型种类为 10, 各粒子的起始位置在晶格里随机选取, 采用立方周期边界条件, 各分子的起始速度按 Maxwell 分布取样, 随后对速度重新标定, 以保证体系总动量为零. 在模拟过程中, 高分子链段的运动因所受到的制约较多, 步长可设定为 0.7 或 1 fs. 截断半径选为 0.95 nm. 在动力学模拟前须对体系进行平衡以保证模拟数据的合理性, 平衡采用 NVT + NPT 的动力学模拟, 时间均为 20 ps. 体系平衡后, 采用 NVT 进行动力学模拟, 模拟时间为 40 ps. 每 250 步输出一帧.

2 扩散系数的计算

利用均方位移(Mean squared displacement, MSD)分析方法和聚类分析方法^[11]得到体系的平均扩散系数 \bar{D} . 在聚类分析方法中, 先将均方位移曲线分成 n 段, 第 j 段的扩散系数如下:

$$D_j = \frac{1}{2} \left(\frac{y_{j+1} - y_j}{x_{j+1} - x_j} + \frac{y_j - y_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \quad (3)$$

式中, x_{j-1} , x_j , x_{j+1} 分别为时间线段上不同时间点的取值(ps); y_{j-1} , y_j , y_{j+1} 分别为对应时间线段上不同时间点的位移值(10^{-2} nm^2). 然后将这 n 个 D_j 值采用聚类的方法分成多个小组(小组的个数自行设定), 多次改变小组数目以及各组中的数据, 直到 Cophenetic 系数达到一个较高的值(>0.8). 选择包含数值最多的小组并求取该小组内数据的平均值. 这个平均值即为所需要得到的平均扩散系数 \bar{D} .

3 结果与讨论

首先模拟了 TMC/MPD 膜在体系中的扩散系数, 模拟结果为 $1.15 \times 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{ps}$, 与已有的对于该膜的模拟结果 $1.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{ps}$ 基本吻合. 证明了在模拟过程中模型建立、模拟方法以及数据分析方法是有效的.

3.1 水和 NaCl 分子在膜中的扩散

针对 8 种反渗透复合膜, 模拟了水和盐分子(主要是 NaCl 分子)在其中的扩散过程并对其扩散系数进行了分析计算. 以 ICIC-HT/MPD 膜为例, 其水分子、 Na^+ 以及 Cl^- 在该膜体系中的均方位移(MSD)曲线如图 3 所示.

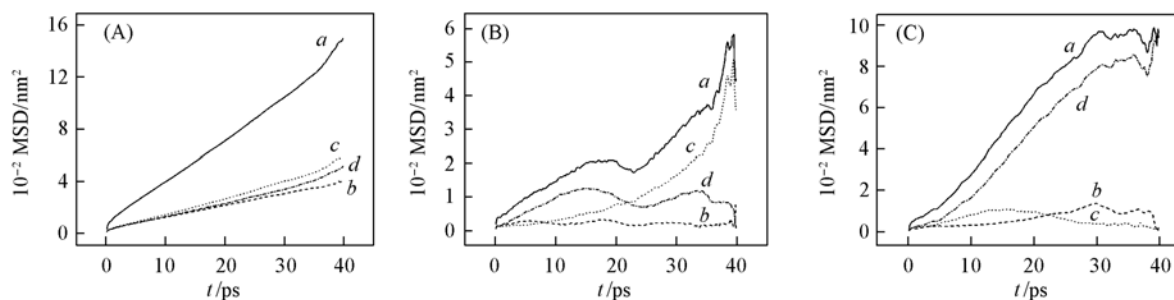


Fig. 3 MSD curves of H_2O (A), Na^+ (B) and Cl^- (C) in membrane

a. $\text{MSD}_{\text{total}}$; b. MSD_x ; c. MSD_y ; d. MSD_z .

均方位移曲线显示水分子运动状态相对稳定, 线性关系较好. 而 Na^+ 和 Cl^- 的运动状态则不太稳定, Na^+ 在膜内运动时有轻微的振荡. 用聚类方法分析水分子、 Na^+ 以及 Cl^- 的均方位移曲线得到水分子在膜体系内的平均扩散系数以及 Na^+ 和 Cl^- 在膜内的扩散系数分别为 5.3×10^{-4} , 0.176×10^{-4} 和 $4.88 \times 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{ps}$. Cl^- 在该膜内的扩散速度远远大于 Na^+ 在膜内的扩散速度.

表 2 列出了 H_2O , Na^+ 和 Cl^- 在 8 种反渗透膜内的扩散系数模拟结果. 表 3 列出了包含 6 种以上经计算模拟的膜类型分离性能实验数据. 分析表 2 和表 3 的数据可以看出: (1) 在所有膜中, 水分子在 HT/MMPD 膜中的扩散系数最大, 远远高于其它膜的扩散系数. 这与实验的分析结果相符. 膜的吸水性实验证明, 对于同种胺, 生成聚合物的吸水性大小顺序为 $\text{HT} > \text{ICIC} > \text{TMC} > \text{CFIC}$, 用 HT 可制备一些高通量的反渗透膜. 本文的模拟也证明了这一点: 对比水分子在 TMC/MMPD 膜和 TMC-HT/MMPD 膜以及 ICIC-IPC/MPD 膜和 ICIC-HT/MPD 膜的扩散系数发现, 水分子在加入了 HT 的膜中扩散系数更高一些, 这主要是因为 HT 单体是六元环结构, 有船式和椅式两种构象, 与含有苯环的其它单体相比, 其刚性弱一些, 从而在运动过程中能给水分子提供相对多的通道通过; (2) 与 TMC/MPD 膜相比, 水分子在 TMC/MMPD 膜内的扩散系数小很多, 这是由于 MMPD 单体在苯环上含有一个甲基, 在同样数量和比例生成聚合物膜的情况下, MMPD 比 MPD 的刚性更强一些, 从而不利于水分子的通过. 通过对比水分子在 CFIC/MMPD 膜和 CFIC/MPD 膜的扩散系数也可得出同样的结论; (3) Na^+ 和 Cl^- 在膜内的

Table 2 Simulation results of diffusion coefficients of H₂O, Na⁺ and Cl⁻ in eight kinds of membranes

Membrane	10 ⁴ Diffusion coefficient/(nm ² · ps ⁻¹)			Membrane	10 ⁴ Diffusion coefficient/(nm ² · ps ⁻¹)		
	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻		H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻
TMC/MPD	7.07	4.60	1.41	CFIC/MMPD	5.80	5.99	2.44
TMC/MMPD	4.83	1.03	2.50	CFIC/MPD	6.13	0.91	6.59
TMC-HT/MMPD	5.91	0.86	4.37	ICIC-IPC/MPD	6.47	0.65	2.86
HT/MMPD	10.49	2.55	8.78	ICIC-HT/MPD	5.30	0.176	4.88

Table 3 Separation performance of eight kinds of membrane(six of them were simulated in this work) *

Membrane	Monomer in aqueous phase	Monomer in the oil phase	Water flux/(L · m ⁻² · h) ^[12]	Desalinization ratio(%) ^[12]
TMC-HT/MMPD	MMPD	TMC-HT	36.5	98.2
HT/MMPD	MMPD	HT	45.3	75.2
CFIC/MMPD	MMPD	CFIC	23.5	98.5
CFIC/MPD	MPD	CFIC	20.8	98.9
ICIC-IPC/MPD	MPD	ICIC-IPC	60.2	97.8
ICIC-HT/MPD	MPD	ICIC-HT	74.3	98.3
ICIC/MPD	MPD	ICIC	41.2	98.3
TMC/MPD-SMPS	MPD-SMPS	TMC	37.5	98.0

* Test conditions: 2000 mg/L NaCl, 1.6 MPa, 25 °C.

扩散过程与实验结果也基本吻合。由于 NaCl 是电离分子, 因而其整体扩散过程受扩散较慢的离子制约。从模拟结果来看, NaCl 分子在 HT/MMPD 膜中的扩散系数最大, 而在 ICIC-HT/MMPD 膜中的扩散系数则最小, 其次分别是 ICIC-IPC/MPD 膜, TMC-HT/MMPD 膜, CFIC/MPD 膜以及 TMC/MMPD 膜。而实验结果证明, HT/MMPD 膜的截盐率最低; ICIC-HT/MPD 膜, CFIC/MPD 膜, TMC-HT/MMPD 膜以及 CFIC/MMPD 膜的截盐率相差不大, 均在 98% 以上。模拟结果中只有 ICIC-IPC/MPD 膜与实验结果有较大差距; (4) 与 TMC/MMPD 膜相比, 盐分子在加入了 HT 结构单体的 TMC-HT/MMPD 膜中的扩散系数小很多。同样的情况也存在于 ICIC-IPC/MPD 膜和 ICIC-HT/MPD 膜中。而当 HT 单独作为油相单体存在时, 其盐的扩散系数显著增大。这可能是因为当 HT 单独存在时, 其六元环的椅式和船式柔性结构起主导作用, 为盐分子提供了相对多的瞬时扩散通道; 而当 HT 与其它含有苯环的油相单体并存时, 其功能基团的电负性起主导作用, 与水中的氧原子一起对阳离子进行了一定程度的溶剂化, 阻碍了阳离子的扩散; (5) 通过对 NaCl 分子在 8 中反渗透膜中扩散过程的模拟发现, NaCl 分子在膜内的扩散随着膜类型的不同而受限于不同的离子。对于 TMC/MPD 膜以及 CFIC/MMPD 膜, NaCl 分子的扩散受 Cl⁻ 的制约; 而其它 6 种类型的膜则受 Na⁺ 制约。适当调整高分子链上基团对某个离子的相互作用可设计相应功能的膜。

3.2 MgCl₂, CaSO₄ 和 K₂SO₄ 在膜内扩散系数的分析计算

海水中除了含有 NaCl 外, 还含有少量的 MgCl₂, CaSO₄ 和 K₂SO₄。为了更全面地了解海水中分子在反渗透膜内的扩散过程, 选取通过模拟和实验证明兼具较高水通量和截盐率的 ICIC-HT/MPD 膜进行计算模拟。通过模拟并分析计算, 得到的各种粒子在该膜内的扩散系数值如表 4 所示。根据模拟数据所进行的分析结果如下: 在 ICIC-HT/MPD 反渗透膜中, 阴离子(Cl⁻, SO₄²⁻)的扩散系数均远大于阳离子(Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺)的, 这与在 NaCl 水体系中, Cl⁻ 的扩散系数远大于 Na⁺ 的运动状况一致, 说明制约盐分子在膜内的扩散过程的离子只与膜种类有关, 与盐分子本身无关。与 NaCl 水分子体系在膜内的扩散过程相比, 除 K₂SO₄ 分子外, 盐成分的改变并没有对水分子在膜内的扩散系数产生很大影响。这表明在同种膜中, 水分子的扩散过程不受体系中盐分子类型的影响。

综上所述, 通过分子模拟的方法模拟了水分子以及盐分子在 8 种聚合物膜内的扩散过程。通过分析和对比水分子以及 NaCl 分子在 8 种膜内的扩散系数发现, 水分子在 HT/MMPD 膜中的扩散系数最大, 高于在其它膜内的扩散系数。水分子在加入了 HT 的膜中扩散系数要高一些。NaCl 分子在 HT/

Table 4 Simulation results of diffusion coefficients of water and salts in membrane

Diffusion molecule	10 ⁴ Diffusion coefficient/(nm ² · ps ⁻¹)		
	Water	Cation	Anion
H ₂ O, MgCl ₂	5.73	0.34	4.55
H ₂ O, CaSO ₄	5.41	0.34	4.91
H ₂ O, K ₂ SO ₄	4.36	2.42	4.11

MMPD 膜中的扩散系数最大,而在 ICIC-HT/MMPD 膜中的扩散系数则最小,模拟结果中只有 ICIC-IPC/MPD 与实验结果有较大差距. 盐分子在加入了 HT 结构单体的膜中的扩散系数小. 而当 HT 单独作为油相单体存在时,其盐的扩散系数显著增大. NaCl 分子在膜内的扩散过程随着膜类型的不同而受限于不同的离子. 对于 TMC/MPD 膜以及 CFIC/MMPD 膜,NaCl 分子的扩散受 Cl^- 的制约;而其它 6 种类型的膜则受 Na^+ 的制约. 适当调整高分子链上基团对扩散系数小的离子的相互作用可提高膜的截盐率. 通过分析对比水分子, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 以及 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在 ICIC-HT/MPD 膜中的扩散系数发现,制约盐分子在膜内的扩散过程的离子只与膜种类有关,与盐分子本身无关. 另外,与 NaCl 水分子体系在膜内的扩散过程相比,盐成分的改变并没有在很大程度上影响水分子在膜内的扩散系数. 该结果表明,在同种膜中水分子的扩散过程不受体系中盐分子类型的影响.

参 考 文 献

- [1] XU Nan-Ping(徐南平), GAO Cong-Jie(高从培), SHI Jun(时钧). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2004, **14**(1): 327—331
- [2] Yan H., Murad S.. Fluid Phase Equilibria[J], 2001, **183/184**: 279—287
- [3] Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J., *et al.*. Computational and Theoretical Polymer Science[J], 2000, **10**: 419—436
- [4] Tung K. L., Lu K. T.. J. Membr. Sci. [J], 2006, **272**: 37—49
- [5] WANG Shu-Mei(王淑梅), GAO Guang-Hua(高光华), YU Yang-Xin(于养信), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2113—2116
- [6] LI Yi-Jie(李奕杰), WEI Dong-Shan(魏东山), JIN Xi-Gao(金熹高), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(5): 992—995
- [7] Kotelyanskii M., Wagner N., Paulaitis M.. J. Membrane Sci. [J], 1998, **139**: 1—16
- [8] Kotelyanskii M., Wagner N., Paulaitis M.. Macromolecules[J], 1996, **29**: 8497—8506
- [9] Kotelyanskii M., Wagner N., Paulaitis M.. Computational and Theoretical Polymer Science[J], 1999, **9**: 301—306
- [10] Lipp P., Gimbel R., Frimmel F. H.. J. Membr. Sci. [J], 1994, **95**: 185—197
- [11] LIU Qing-zhi, HU Yang-dong. Periodical of Ocean University of China[J], 2008, **7**(1): 43—47
- [12] ZHOU Yong(周勇). Study on Preparation of High Performance RO Composite Membrane and Synthesis of Functional Monomer(高性能反渗透复合膜及其功能单体制备研究)[D], Hangzhou: Zhejiang University, 2006

Water and Salts Molecular Simulation of Diffusion Process in Reverse Osmosis Membrane

LIU Qing-Zhi^{1*}, YANG Deng-Feng¹, HU Yang-Dong²

(1. Chemistry and Pharmacy Science College, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract In this paper, we used molecular dynamic simulation method to study the diffusion process and diffusion coefficient of small molecules in reverse osmosis membrane, and made an analysis and discussion of relationship between the membranous structure monomer and the diffusion coefficients of small molecules in membrane. Among the eight kinds of membranes, diffusion coefficient of water changed obviously in different membranes and the changing direction was in accordance with experimental values. In eight kinds of membranes we simulated, the diffusion coefficient value of Na^+ and Cl^- had much difference. The movement of NaCl molecule was restricted by the ions which moves slowly. Diffusion process of salt molecule in the membrane was only restricted by the membrane species, without relationship with salt molecules itself. Movement of molecule of water was not affected by the kinds of salt molecules in the same membrane.

Keywords Molecular simulation; Reverse osmosis membrane; Diffusion coefficient; Membrane material

(Ed.: S, I)