

研究简报

基于吸附-扩散模型和遗传算法的 反渗透膜性能预测

程会文¹, 姬朝青², 许力¹

(¹ 浙江大学电气工程学院, 浙江 杭州 310027; ² 浙江四通环境工程有限公司, 浙江 湖州 313000)

关键词: 反渗透; 吸附-扩散; 性能预测; 遗传算法

中图分类号: TQ 028

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2027-06

Prediction of reverse osmosis performance based on genetic algorithm and adsorption-diffusion model

CHENG Huiwen¹, JI Chaoqing², XU Li¹

(¹ College of Electrical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

² Zhejiang Stone Environmental Engineering Co., Ltd., Huzhou 313000, Zhejiang, China)

Abstract: The equations of solute rejection and concentrate rate on porous membrane were deduced based on the model of adsorption-diffusion. Genetic algorithm (GA) was used to simulate the performance of the membrane. The calculated parameters, such as the solute distribution coefficient, the solute diffusion coefficient and the solvent diffusion coefficient in the membrane phase for the ESPA2 membrane, were all in agreement with the measured ones of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane and the mean square deviation of NaCl-permeability was between 10^{-7} and 10^{-6} .

Key words: reverse osmosis; adsorption-diffusion; performance prediction; genetic algorithm

引 言

膜分离技术是一项应用广泛的水处理技术。基于溶解-扩散机理和优先吸附-孔流动机理, 已提出了一系列有关膜分离机理的模型^[1], 例如, 致密膜的溶解-扩散模型、有孔膜的优先吸附-孔流模型、微孔模型和表面力-孔流模型 (即改进的微孔模型) 等。这些模型均假设稳态条件下膜中的溶质通量和溶液体积通量是稳定的, 因而不能很好地预测溶质优先吸附在膜表面的有机物溶液的脱除率和溶液渗透体积通量^[1], 甚至会得出不合理的结果。例如,

Lee 等^[2]采用 Kedem-Katchalsky (K-K) 模型和浓差极化方程研究了纳滤膜和超滤膜中有机物的传质特性, 计算得到的部分膜相渗透系数和膜料液侧的溶质传质系数出现了负值, 这是不合理的。

姬朝青等认为, 稳态条件下溶质通量恒定的假设不成立, 据此提出了致密膜的吸附-扩散模型、多孔膜的溶质脱除率方程和膜渗透通量方程^[3-4]。其基本思想是多孔膜中的溶质和溶剂迁移由两部分组成: ①溶质和溶剂在膜材料分子聚集体表面和膜孔表面吸附层表面的扩散; ②溶质和溶剂在膜孔中的液相中的扩散, 而膜的溶质脱除率取决于膜对溶

2006-11-01 收到初稿, 2007-03-10 收到修改稿。

联系人: 许力。第一作者: 程会文 (1982-), 男, 硕士研究生。

Received date: 2006-11-01.

Corresponding author: Prof. XU Li. E-mail: xupower@zju.edu.cn

剂、溶质的吸附/扩散选择性。该模型较好地解释了优先吸附于膜表面的有机溶质的脱除率随膜孔隙率的变化规律，所提出的膜孔表面吸附层的表面扩散机理已得到研究证实^[5]。

文献 [4] 从理论分析的角度提出多孔膜的多组分溶质/溶剂的迁移方程、多孔膜的多组分体系的溶质脱除率方程和溶液体积渗透通量方程。基于该模型可对反渗透膜的性能进行预测，但是，常规的最小二乘法等优化方法都基于梯度，有可能陷入局部最优。作为一种目标导引的随机搜索方法，遗传算法为复杂系统的优化提供了一种有效手段。本文基于所提出的反渗透膜的吸附-扩散模型^[3-4]，采用遗传算法对膜性能进行数学模拟，即由无机、有机溶质的水溶液的反渗透膜的实验数据计算出溶质-膜的物化参数，从而预测单组分、多组分溶质水溶液的反渗透膜性能，克服了传统模型的局限。

1 反渗透的浓缩比与组件的溶质平均脱除率

根据物料平衡关系，多孔膜组件的高压侧溶质的减少量应等于从膜表面孔和膜表面吸附层流入膜中的溶质量之和。高压侧膜表面吸附层溶质组分 i 的摩尔分数表达式^[4]是

$$X_{fi}(0) = \frac{K_i X_{i2}}{1 - \sum (1 - K_i) X_{i2}} \quad (1)$$

根据式 (1) 以及文献 [4] 的式 (18)、式 (23) 和式 (25)，可以得到中性分子组分 i 的物料平衡方程为

$$\frac{C_i \left\{ 1 - [K_i + (1 - K_i)\lambda_i] \frac{C_{i2}}{C_i} - \sum (1 - K_i) \frac{C_{i2}}{\rho} \right\}}{1 - \sum (1 - K_i) \frac{C_{i2}}{\rho}} dV = V dC_i \quad (2)$$

其中，

$$\lambda_i = \frac{\frac{D_i}{D_{im}} \beta_i \phi}{1 + \left(\frac{D_i}{D_{im}} \beta_i - 1 \right) \phi}$$

同理，得到电解质离子对 ij 的物料平衡方程

$$\frac{C_{ij} \left\{ 1 - [K_{ij} + (1 - K_{ij})\lambda_{ij}] \frac{C_{ij2}}{C_{ij}} - \sum (1 - K_i) \frac{C_{i2}}{\rho} \right\}}{1 - \sum (1 - K_i) \frac{C_{i2}}{\rho}} dV = V dC_{ij} \quad (3)$$

其中，

$$\lambda_{ij} = \frac{\frac{D_{ij}}{D_{ijm}} \beta_{ij} \phi}{1 + \left(\frac{D_{ij}}{D_{ijm}} \beta_{ij} - 1 \right) \phi}$$

对于稀溶液，由于 $X_{i2} = \frac{C_{i2}}{\rho} \ll 1$ ， $\sum (1 - K_i) \frac{C_{i2}}{\rho}$ 可忽略，于是，中性分子 i 的浓差极化比公式可近似表示为^[4]

$$M_i = \frac{C_{i2}}{C_i} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)}{1 + [K_i + (1 - K_i)\lambda_i] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1 \right]} \quad (4)$$

离子对 ij 的浓差极化比公式可近似表示为^[4]

$$M_{ij} = \frac{C_{ij2}}{C_{ij}} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right)}{1 + [K_{ij} + (1 - K_{ij})\lambda_{ij}] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) - 1 \right]} \quad (5)$$

由式 (2) ~ 式 (5) 和 $RC = 1 - \frac{V}{V_0}$ ，得到稀溶液的中性分子与离子对的浓缩比的近似表达式为

$$N_i = (1 - RC) \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)^{-(1-K_i)(1-\lambda_i)}}{1 + [K_i + (1 - K_i)\lambda_i] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1 \right]} \quad (6)$$

$$N_{ij} = (1 - RC) \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right)^{-(1-K_{ij})(1-\lambda_{ij})}}{1 + [K_{ij} + (1 - K_{ij})\lambda_{ij}] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) - 1 \right]} \quad (7)$$

膜组件回收率与膜组件长度的关系式可表示为

$$RC = 1 - (1 - RC_E) \frac{L}{L_E} \quad (8)$$

根据式 (6) ~ 式 (8)，稀溶液的膜组件高压侧的中性分子和离子对的平均浓度可近似表示为

$$C_{i,avg} = C_i \frac{1 + [K_i + (1 - K_i)\lambda_i] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1 \right]}{(1 - K_i)(1 - \lambda_i) \ln(1 - RC)} \times \left[1 - (1 - RC) \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)^{-(1-K_i)(1-\lambda_i)}}{1 + [K_i + (1 - K_i)\lambda_i] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1 \right]} \right] \quad (9)$$

$$C_{ij,avg} = C_{ij} \frac{1 + [K_{ij} + (1 - K_{ij})\lambda_{ij}] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) - 1 \right]}{(1 - K_{ij})(1 - \lambda_{ij}) \ln(1 - RC)} \times \left[1 - (1 - RC) \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right)^{-(1-K_{ij})(1-\lambda_{ij})}}{1 + [K_{ij} + (1 - K_{ij})\lambda_{ij}] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) - 1 \right]} \right] \quad (10)$$

由于

$$R_{avg} = 1 - \frac{C_{p,avg}}{C_{avg}}$$

根据中性分子和离子对的溶质脱除率方程^[4]以及式 (4)、式 (5)、式 (9) 和式 (10)，稀溶液的膜组件的中性分子 i 和离子对 ij 的平均脱除率的近似表达式可表示为

$$R_{avg} = \begin{cases} 1 - [\alpha_i + \beta_i] \xi_i & (\text{中性分子 } i) \\ 1 - [\alpha_{ij} + \beta_{ij}] \xi_{ij} & (\text{离子对 } ij) \end{cases} \quad (11)$$

其中, 中性分子 i 情况下的参数为

$$\alpha_i = \frac{K_i \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) \exp\left[-\frac{J_v \delta}{D_{im}} \left(1 - \frac{\tau_i - 1}{\tau_i} \lambda_i\right) + \frac{V_i \Delta p}{RT}\right]}{1 - K_i}$$

$$\beta_i = \frac{\lambda_i \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) \exp\left[-\frac{J_v \delta \beta_i}{D_{im}} \left(1 - \frac{\tau_i - 1}{\tau_i} \lambda_i\right) + \frac{V_i \Delta p}{RT}\right]}{(1 - K_i)(1 - \lambda_i)}$$

$$\xi_i = \frac{1 - (1 - RC)^{\frac{-(1-K_i)(1-\lambda_i)}{1+[K_i+(1-K_i)\lambda_i] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right) - 1\right]}}}{\ln(1 - RC)}$$

$$\tau_i = \frac{D_i}{D_{im}} \beta_i$$

离子对 ij 情况下的参数为

$$\alpha_{ij} = \frac{K_{ij} \exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) \exp\left[-\frac{J_v \delta}{D_{ijm}} \left(1 - \frac{\tau_{ij} - 1}{\tau_{ij}} \lambda_{ij}\right) + \frac{V_{ij} \Delta p}{RT}\right]}{1 - K_{ij}}$$

$$\beta_{ij} = \frac{\lambda_{ij} \exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) \exp\left[-\frac{J_v \delta \beta_{ij}}{D_{ijm}} \left(1 - \frac{\tau_{ij} - 1}{\tau_{ij}} \lambda_{ij}\right) + \frac{V_{ij} \Delta p}{RT}\right]}{(1 - K_{ij})(1 - \lambda_{ij})}$$

$$\xi_{ij} = \frac{1 - (1 - RC)^{\frac{-(1-K_{ij})(1-\lambda_{ij})}{1+[K_{ij}+(1-K_{ij})\lambda_{ij}] \left[\exp\left(\frac{J_v}{k_{ij}}\right) - 1\right]}}}{\ln(1 - RC)}$$

$$\tau_{ij} = \frac{D_{ij}}{D_{ijm}} \beta_{ij}$$

由式 (11), 可由一组反渗透膜的溶质脱除率数据, 求出该膜的膜相溶质分配系数 (K_i 或 K_{ij})、溶质的膜相扩散系数 (D_{sm})、溶剂 (水) 的膜相扩散系数 (D_{wm})、膜的孔隙率 (ϕ) 和膜分离层厚度 (δ), 由 K_i 或 K_{ij} 、 D_{sm} 、 D_{wm} 、 δ 可预测该材质的不同孔隙率的膜在特定回收率和渗透通量分离溶质的溶质脱除率。

2 遗传算法应用于反渗透膜组件物化参数的计算

2.1 遗传算法基本操作

基于遗传算法^[6]的优化不要求求导运算, 所以, 即使目标函数很复杂和不可求导, 也可以求得全局最优解或次最优解, 可以有效地避免陷入局部最优。而且, 采用遗传算法可以在指定解空间内进行搜索, 使求得的解保持物理意义, 这正符合反渗透膜组件物化参数的计算。因此, 提出以下基于遗传算法的解决方案。

遗传算法的具体操作如下。

(1) 浮点数编码 对待求参数 $\left[K_{ij}, \lambda_{ij}, \frac{D_{ijm}}{\delta}, \tau_{ij}, \beta_{ij}\right]$ (溶质分子为中性分子时, 选择 $\left[K_i, \lambda_i, \frac{D_{im}}{\delta}, \tau_i, \beta_i\right]$) 作为个体进行

实数编码, 其优点在于精度较高, 计算效率高, 特别是待求参数较多时, 更能显示出其优势。

(2) 适应度函数计算 由式 (11), 计算出在不同特定渗透通量和回收率条件下的一系列 $(1 - R_{avg}(n))$ 值, 该计算值与实验值 $Y(n)$ (即表 1 所示的截留率数据) 的方差为 $\sum_{n=1}^{n1} [Y(n) - (1 - R_{avg}(n))]^2$, 将其作为适应度函数。

(3) 选择操作 选择适应度值较大的个体产生下一代, 选择完成后再进行交叉、变异操作, 这个过程采用精英个体保护法, 即把某些优秀的个体保护起来, 不对其进行交叉、变异, 直接进入下一代, 这样可以避免一些好的基因模式被交叉、变异所破坏。

(4) 交叉操作 在浮点数之间划分点, 并且使用相同的概率进行交叉。设 X_1 、 X_2 是两个个体, 如果它们杂交, 其后代为

$$X_1 = aX_1 + (1 - a)X_2$$

$$X_2 = aX_2 + (1 - a)X_1$$

其中, a 是 $[0, 1]$ 之间的随机值。

(5) 变异操作 随机地对实数编码的个体进行变异, 经过变异得到的是变量约束范围内的一个随机值。设 $S = (V_1, V_2, \dots, V_m)$ 是一个染色体, 那么, 在 k 点的变异是: $S' = (V_1, V_2, \dots, V_k', \dots, V_m)$, 其中, V_k' 是约束条件范围内的一个随机值。

2.2 数据来源及遗传算法参数选择

ESPA2-4040 膜组件面积为 7.8967 m^2 , 氯化钠溶液的扩散系数 $D_{NaCl} = 1.61 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (25°C) 和 $D_{NaCl} = 1.58 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (20°C), 在回收率分别为 10% 和 15% 、温度在 20°C 和 25°C 的条件下, 采用 2006 版的海得能反渗透膜设计软件计算得到 ESPA2-4040 膜组件分离不同浓度的氯化钠溶液的截留率数据, 计算结果见表 1。

根据表 1 数据, 对遗传算法的性能指标和相关参数进行定义。遗传算法的适应度函数取为

$$\sum_{n=1}^6 [Y(n) - (1 - R_{avg}(n))]^2$$

$Y(n)$ 为同一浓度、温度, 不同流量、压强、回收率情况下的实验值, 见表 1, $K_{ij} \in [0.02, 0.1]$, $\lambda_{ij} \in [0.0001, 0.1]$, $3600SD_{ijm}/\delta \in [0.01, 0.2]$, $\tau_{ij} \in [1000, 2000]$, $\beta_{ij} \in [0.99, 0.9999]$ 。式 (11) 中的 $\exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right)$ 项计算值见表 2,

表 1 采用海得能软件计算得到 ESPA2-4040 膜组件的截留率数据
Table 1 Rejections on ESPA2-4040 calculated by Hydranautics' software

Concentration /mol · m ⁻³	Q /m ³ · h ⁻¹	25 °C			20 °C		
		p /MPa	Y		p /MPa	Y	
			RC=10%	RC=15%		RC=10%	RC=15%
0.5	0.1	0.295	0.0400	0.0414	0.345	0.0345	0.0355
	0.2	0.59	0.0202	0.0209	0.685	0.0171	0.0174
	0.3	0.88	0.0133	0.0137	1.025	0.0113	0.0120
1.0	0.1	0.295	0.0308	0.0316	0.345	0.0263	0.0270
	0.2	0.59	0.0152	0.0157	0.685	0.0132	0.0135
	0.3	0.88	0.0103	0.0104	1.025	0.0087	0.0091
1.5	0.1	0.295	0.0185	0.0190	0.345	0.0158	0.0163
	0.2	0.59	0.0092	0.0096	0.685	0.0079	0.0081
	0.3	0.88	0.0061	0.0064	1.025	0.0052	0.0055
2.0	0.1	0.295	0.0132	0.0135	0.345	0.0112	0.0115
	0.2	0.59	0.0066	0.0067	0.685	0.0056	0.0058
	0.3	0.88	0.0043	0.0045	1.025	0.0038	0.0038
2.5	0.1	0.295	0.0129	0.0132	0.345	0.0109	0.0113
	0.2	0.59	0.0064	0.0066	0.685	0.0055	0.0057
	0.3	0.88	0.0043	0.0044	1.025	0.0036	0.0038
3.0	0.1	0.295	0.0125	0.0129	0.345	0.0107	0.0110
	0.2	0.59	0.0063	0.0065	0.685	0.0053	0.0055
	0.3	0.88	0.0041	0.0043	1.025	0.0036	0.0036

因式 (11) 中的 $\frac{V_{ij} \Delta p}{RT}$ 项很小, 可忽略。个体采用实数编码, 采用随机选择的单点交叉, 交叉率选为 0.7; 变异率选为 0.01; 每代选择 10 个优秀个体进行复制, 而不进行交叉、变异, 这样可保证优秀个体基因不被破坏。种群规模为 50, 最大代数选择 500 代。

表 2 式 (11) 中指数项 $[\exp(J_v/k_{ij})]$ 的计算值
Table 2 Exponential value $[\exp(J_v/k_{ij})]$ in Eq. (11)

Q/m ³ · h ⁻¹	20 °C		25 °C	
	RC=10%	RC=15%	RC=10%	RC=15%
0.1	1.043	1.069	1.043	1.069
0.2	1.070	1.081	1.070	1.081
0.3	1.093	1.108	1.093	1.108

3 结果与讨论

3.1 计算结果

采用遗传算法计算得到膜-溶质、膜-溶剂的相互作用参数, 结果见表 3 和表 4, 其中氯化钠透过率的均方差在 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 之间。

膜的渗透溶液体积通量公式^[3]为

$$J_v = A \left\{ \Delta p - \frac{RT}{V_w} \ln \frac{1 - \sum X_{i3}}{1 - \sum X_{i2}} \right\}$$

表 3 20 °C 的物化参数计算结果

Table 3 Calculated parameter at 20 °C

Concentration /mol · m ⁻³	K_{ij}	λ_{ij}	$3600SD_{ijm}/\delta$	τ_{ij}	β_{ij}
0.5	0.03433	0.02586	0.15073	1999.72	0.99478
1.0	0.03469	0.01596	0.13433	1999.61	0.99195
1.5	0.02531	0.00253	0.15020	1704.25	0.99101
2.0	0.02177	0.00019	0.1357	1999.9	0.99301
2.5	0.02006	0.00118	0.13793	1999.99	0.99573
3.0	0.02004	0.0001	0.14104	1999.93	0.99098

表 4 25 °C 的物化参数计算结果

Table 4 Calculated parameter at 25 °C

Concentration /mol · m ⁻³	K_{ij}	λ_{ij}	$3600SD_{ijm}/\delta$	τ_{ij}	β_{ij}
0.5	0.06533	0.00199	0.15996	1756.01	0.99195
1.0	0.04754	0.00662	0.14965	1980.11	0.99317
1.5	0.02678	0.00427	0.15829	1960.06	0.99345
2.0	0.02004	0.0133	0.11163	1455.97	0.99684
2.5	0.02235	0.0008	0.14378	1999.12	0.9911
3.0	0.02103	0.00083	0.15275	1999.88	0.99391

$$\frac{RT}{V_w} \ln \left[1 - \sum (1 - K_i) X_{i2} \right] \} \quad (12)$$

其中, $J_v = \frac{Q}{3600S}$ 。根据以上算式和计算结果, 可以得到 ESPA2-4040 反渗透膜组件的氯化钠的膜相溶质分配系数 (K)、溶质的膜相扩散系数 (D_{sm})、

水的膜相扩散系数 (D_{wm})、膜分离层厚度 (δ) 和膜的孔隙率 (ϕ), 具体见表 5。

表 5 NaCl 分配系数、膜相扩散系数、水的膜相扩散系数、膜分离层厚度和膜的孔隙率

Table 5 Calculated ESPA2-4040 parameters for NaCl

Parameter	20 °C	25 °C
K	0.02—0.034	0.021—0.065
ϕ	5.0×10^{-8} — 1.33×10^{-5}	4.0×10^{-7} — 9.26×10^{-6}
$D_{sm} \times 10^{13} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	7.83—9.19	7.98—11.0
$D_{wm} \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2.30—2.87	2.65—4.6
$\delta / \mu\text{m}$	0.158—0.174	0.15—0.28

3.2 计算结果分析

计算结果表明, 溶液相扩散系数与膜相扩散系数相差 3 个数量级, 从而证明了膜材料聚集体表面吸附层和膜孔壁表面吸附层的表面扩散的存在。膜孔隙率数据表明了 ESPA2 膜可认为是具有缺陷的致密膜。膜中溶质和溶剂的传质以溶质和溶剂在膜材料分子聚集体表面和膜孔壁表面吸附层的表面扩散为主。计算的膜分离层厚度复合聚酰胺分离皮层厚度与芳香聚酰胺复合膜的分离皮层厚度相近 ($0.1 \mu\text{m}$)^[7], 膜相中水扩散系数值与 Koros 等^[8] 估算的芳香聚酰胺膜的水扩散系数 ($11.44 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 和用 NMR 测定的 CPA-1 (α 链段与 β 链段摩尔比 40%) 的芳香聚酰胺膜的水扩散系数相近^[9]。由式 (11) 计算出的氯化钠的膜相溶质分配系数随氯化钠浓度下降可能是由于 ESPA2-4040 荷负电和离子活度的影响所致。

3.3 浓度对膜脱除率的影响

若膜所带负电荷密度为 X , 由唐南平衡可计算得到

$$K_{\text{Cl}^-} = \frac{-X + \sqrt{X^2 + 4K_{\text{NaCl}}^2 C_{\text{NaCl}}^2}}{2C_{\text{NaCl}}}$$

$$K_{\text{Na}^+} = \frac{X + \sqrt{X^2 + 4K_{\text{NaCl}}^2 C_{\text{NaCl}}^2}}{2C_{\text{NaCl}}} \quad (13)$$

由式 (13) 知, $K_{\text{Na}^+} + K_{\text{Cl}^-}$ 随氯化钠溶液浓度增大而减小。因此根据文献 [3] 的离子对溶质脱除率方程, 当 $K_{\text{Na}^+} + K_{\text{Cl}^-} > 2$ 时, 氯化钠脱除率随浓度增大而增大。当氯化钠浓度增大到使 $K_{\text{Na}^+} + K_{\text{Cl}^-} < 2$ 时, 氯化钠脱除率随浓度增大而减小。因此由式 (11) 和式 (12) 可预测出不同孔隙率在特定回收率和渗透通量下氯化钠溶液的膜脱除率和操作压力。

4 结 论

本文基于所提出的反渗透膜的吸附-扩散模型中的多孔膜的溶质脱除率方程和膜的渗透溶液体积通量公式, 采用遗传算法对膜性能进行了数学模拟, 计算出了氯化钠对 ESPA2 反渗透膜的膜相溶质分配系数、溶质的膜相扩散系数、溶剂 (水) 的膜相扩散系数、膜的孔隙率和膜分离层厚度。膜分离层厚度和膜相中水扩散系数的计算值与芳香聚酰胺复合膜的测定值相近。该方法适用于溶剂优先吸附在膜表面 [K_{ij} (或 K_i) < 1] 和溶质优先吸附在膜表面 ($K_i > 1$) 的反渗透、纳滤膜的膜-溶质相互作用的物化参数的计算。并且, 根据计算得到的膜相溶质分配系数、溶质的膜相扩散系数、溶剂 (水) 的膜相扩散系数和膜分离层厚度, 可以预测不同孔隙率在特定回收率和渗透通量下的溶质脱除率和操作压力。

符 号 说 明

- A ——膜的溶液渗透系数, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$
- C_i, C_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 的溶液本体浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $C_{i, \text{avg}}, C_{ij, \text{avg}}$ ——分别为膜组件高压侧的中性分子 i 和离子对 ij 的平均浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- C_{i2}, C_{ij2} ——分别为膜高压侧膜表面吸附层与溶液界面处的中性分子 i 、离子对 ij 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- D_i, D_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 在溶液相中的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- D_{im}, D_{ijm} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 在膜相中的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- J_v ——膜组件的平均溶液渗透体积通量, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- K_i, K_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 的膜相溶质分配系数
- k_i, k_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 的传质系数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- M_i, M_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 的浓差极化比
- N_i, N_{ij} ——分别为膜组件高压侧中性分子 i 、离子对 ij 的平均浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- Δp ——膜两侧的压力差, MPa
- Q ——膜组件的渗透流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- R ——气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$

R_{avg} ——组件的溶质平均脱除率, %
 RC ——水回收率, %
 RC_E ——膜组件回收率, %
 S ——膜组件膜面积, m^2
 T ——热力学温度, K
 V ——料液体积, m^3
 V_i, V_{ij} ——分别为中性分子 i 、离子对 ij 的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_w ——水的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_0 ——初始料液体积, m^3
 $X_{fi}(0)$ ——组分 i 的膜表面吸附层的摩尔分数
 X_{i2} ——组分 i 的膜高压侧膜表面吸附层与溶液相界面处的摩尔分数
 α ——中间参数
 β ——中间参数
 β_i, β_{ij} ——中间参数
 δ ——膜分离层厚度
 λ_i, λ_{ij} ——表征膜孔隙率的参数
 ξ ——中间参数
 ρ ——密度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 τ_i, τ_{ij} ——参数
 ϕ ——膜的孔隙率

References

[1] EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc. A review of reverse osmosis theory [R/OL] [2003]. http://www.eetcorp.com/heepm/RO_Theory E. pdf

- [2] Lee Sangyoup, Cho Young-Gwan, Song Yangseok, Kim In S, Cho Jaeweon. Transport characteristics of wastewater effluent organic matter in nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2003; 129-139
- [3] Ji Chaoqing (姬朝青). The equation of solute rejection rate in reverse osmosis process. *Journal of Chemistry Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1994, **45** (3): 366-370
- [4] Ji Chaoqing (姬朝青), Chen Hao (陈浩). Physical chemistry study on RO and NF process (I). *Journal of Chemistry Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (3): 601-606
- [5] George Em Karniadakis, Ali Beskok. *Micro Flows (微流动——基础与模拟)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006; 14-18
- [6] Holland J H. *Adaptation in Natural and Artificial System*. Ann Arbor: University of Michigan Press, 1975
- [7] EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc. Brief review of reverse osmosis membrane technology [R/OL] [2003]. http://www.eetcorp.com/heepm/RO_ReviewE. pdf
- [8] Koros W J, Fleming G K, Jordan S M, Hoehn. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. *Progress in Polymer Science*, 1988, **13** (4): 339-401
- [9] Kirsh Yu E P. The reverse-osmosis (RO) membrane operation mechanism//Preprints of International Conference on Membrane Science and Technology (ICMST '98). Beijing, 1998