

三醋酸纤维素正渗透膜的双向离子传质机制研究

程巍¹, 吕兴霖¹, 刘乾亮², 马军¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院 黑龙江省绿色化工与技术重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 采用三醋酸纤维素正渗透膜处理含盐料液,以 NaCl 溶液为汲取液, KNO₃ 或 KBr 为料液,考察了不同料液浓度下正渗透膜的水通量和离子通量变化,分析了料液离子及汲取液离子的传质规律,以及水通量对离子传质的影响。结果表明:料液离子浓度由 1 mmol/L 增至 100 mmol/L 对水通量影响较小,而料液中的离子通量具有较大幅度增加,且阴、阳离子的传输满足唐南平衡。汲取液中的离子通量也随料液浓度的增加而变大,说明除经典的溶解-扩散机理外,汲取液中离子会以其他方式进行传递。对离子通量与水通量比值进行分析得知,料液离子强度增加会降低膜对离子的选择性。

关键词: 正渗透膜; 三醋酸纤维素; 离子通量; 离子选择性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)13-0067-05

Bidirectional Transport of Ions in Cellulose Triacetate Forward Osmosis Membrane

CHENG Wei¹, LÜ Xing-lin¹, LIU Qian-liang², MA Jun¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Commercial cellulose triacetate (CTA) forward osmosis (FO) membrane was used to treat saline feed waters. NaCl was used as the draw solution, and KNO₃ or KBr with various concentrations were used as the feed solutions. The effect of ion concentration of the feed solution on the variation of water flux and ion flux for each component was investigated, and the mass transfer law of ions and the influence of water flux on ion mass transfer were analyzed. The results showed that the increase of ion concentration in feed solution from 1 mmol/L to 100 mmol/L had minimal effect on water flux, while the ion forward transport flux increased significantly. The equal transport of cations and anions indicated that the ions were transported based on the Donnan balance in the CTA membrane. However, the flux of draw solution also increased with the addition of feed solution, implying the different mass transport mechanism for the draw solution transport in FO. The ratio of ion flux over water flux demonstrated that the increase of ion strength in the feed solution could decrease the selectivity of the CTA membrane.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0207203); 哈尔滨市应用技术研究开发与开发基金资助创新人才项目(2017RAQXJ246)

通信作者: 马军 E-mail: majun@hit.edu.cn

Key words: forward osmosis membrane; cellulose triacetate; ion flux; ion selectivity

近年来正渗透技术已逐渐被应用于海水、苦咸水、工业废水等的脱盐处理过程^[1]。正渗透利用膜两侧的渗透压梯度为驱动力,将水从渗透压较低的料液侧汲取到渗透压较高的汲取液侧,同时对盐及污染物分子有较高的截留作用,实现料液的分离和净化作用^[2]。由于汲取液一侧盐离子的浓度较高,在溶解-扩散机理的作用下,盐离子会自发地从汲取液一侧扩散到料液一侧,导致水通量下降、膜污染加剧等现象。

在利用商品正渗透膜,如醋酸纤维素(CTA)和聚酰胺(TFC)等薄膜对实际含盐水进行处理时发现,由于溶解-扩散机理的存在,料液中的离子也会扩散到膜另一侧的汲取液中。事实上,基于物质浓度梯度的溶解-扩散理论是离子在致密膜中传质的经典模型^[3]。Hancock等^[4]研究发现,基于溶解-扩散机理,料液和汲取液中的阴、阳离子均以唐南平衡的方式成对地通过CTA膜,即阳离子通量与阴离子通量相等。而对于TFC膜,由于膜表面存在酰氯水解形成的羧基,在中性条件下羧基发生解离(pK_a 约为5.2),使膜表面带负电^[5],从而存在特殊的阳离子交换现象,即阳离子在TFC膜中的传质通量远大于基于溶解-扩散机理的CTA膜中的传质通量^[6-7]。

尽管目前对CTA正渗透膜中的离子传质有一些研究,但主要是考察汲取液浓度的影响,并未对料液浓度的影响进行探究,仍缺乏对离子双向传质的系统研究与深入分析,特别是针对不同盐度与离子组成的水体进行研究。由于实际水或废水来源广泛,成分复杂、离子浓度波动较大,因此对料液浓度的影响进行研究具有实际意义。笔者采用正渗透膜处理含盐水,以 KNO_3 或 KBr 溶液为料液,研究在不同料液浓度下,膜水通量及离子通量的变化,并分析离子的不同传质途径。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置及条件

正渗透试验系统如图1所示。平板错流膜组件的有效面积为 20 cm^2 ,膜表面料液和汲取液的流速为 10.7 cm/s ,流道深度为 3 mm ,溶液温度恒定为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。电子天平与电脑连接可自动采集汲取液的质量变化并计算水通量。水通量 J_w 计算方

法见式(1)。

$$J_w = \frac{\Delta V}{A't} \quad (1)$$

式中: ΔV 为汲取液体积变化量, L ; A' 为膜的有效面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

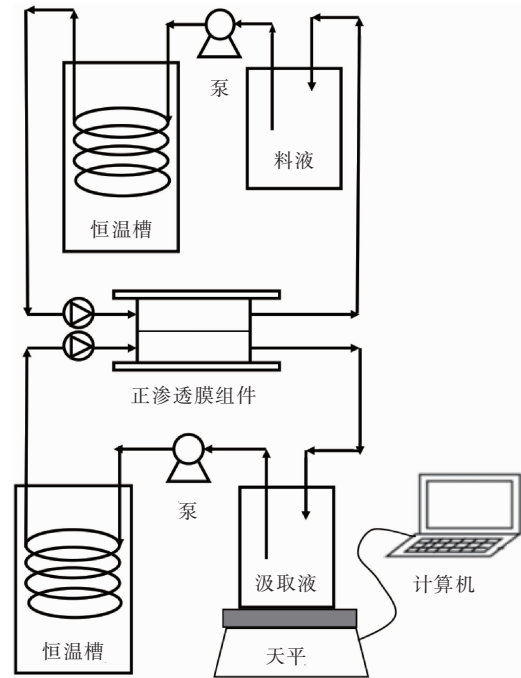


图1 正渗透膜工艺试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for forward osmosis process

1.2 试验材料和仪器

试验所用商品正渗透膜为美国HTI公司提供的平板三醋酸纤维素膜(CTA)。测试前使用超纯水对该膜进行充分的浸润和清洗,之后浸泡于超纯水中并储存在 4°C 环境下备用。以 NaCl 溶液(1 mol/L)作为汲取液,不同浓度($1 \sim 100\text{ mmol/L}$)的 KNO_3 和 KBr 分别作为料液进行离子传质的测试。测试过程为FO模式,即CTA膜的活性层朝向料液,支撑层朝向汲取液。

CTA膜的性能由以下基本参数表征:水渗透系数 A 、盐渗透系数 B 、结构参数 S 。以上参数由实验室平板错流反渗透(RO)系统进行测定。RO测试过程中的流速为 39 cm/s ,温度控制在 25°C ,压力为 260 psi ($1\text{ psi} = 6.895\text{ kPa}$)。 A 、 B 、 S 的具体计算方法参考文献[8]。CTA膜对 NaCl 的截留率 R 测定

条件如下:料液为 50 mmol/L 的 NaCl,测试压力为 220 psi。NaCl 浓度由电导率仪进行测定。

本研究用扫描电子显微镜 (SEM) 来观察 CTA 膜的断面结构,SEM 测试前在膜表面喷涂 10 nm 厚的 Au 层以增强样品导电性;采用原子力显微镜 (AFM) 来获得 CTA 的三维立体形貌及表面粗糙度信息。

1.3 离子传质测试及分析方法

每组试验前均以超纯水为料液进行约 15 min 的测试,待纯水通量稳定后将料液换为待测液开始离子传质试验。每组传质试验进行 30 min 后对料液及汲取液进行取样。料液及汲取液中的阳离子和阴离子浓度分别用电感耦合等离子体发射光谱仪和离子色谱进行测定。正向离子通量 (J_f , 料液侧到汲取液侧) 和反向离子通量 (J_{ds} , 汲取液侧到料液侧) 的计算分别见式 (2)、(3)。

$$C_f(V_0 + J_w A' t) = J_{fs} A' t \quad (2)$$

$$C_d(V_0 - J_w A' t) = J_{ds} A' t \quad (3)$$

式中: A' 为膜的有效面积, m^2 ; t 为测试时间, h ; J_w 为水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V_0 为溶液初始体积, 取 1 L; C_f 为料液中的离子浓度, mol/L ; C_d 为汲取液中的离子浓度, mol/L 。

2 结果与讨论

2.1 正渗透膜的基本特性

CTA 材料是商品正渗透膜的主要制备材料之一。图 2 所示为 HTI 正渗透膜的形貌。

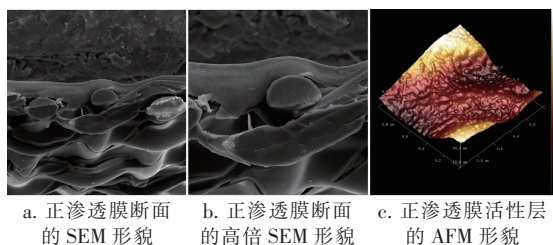


图 2 醋酸纤维素正渗透膜的断面形貌及表面粗糙度

Fig. 2 Cross-sectional morphologies and surface roughness of CTA membrane

由 SEM 断面形貌可以观察到,膜的上表面有一层极薄的醋酸纤维素活性层,由图 2(a) 可明显看出膜下表面无纺布交错的结构,从图 2(b) 则可观察到中间是一层与活性层接触紧密的支撑层且嵌于无纺布中。该正渗透膜整体厚度约为 80 μm ,但表面活性层极薄,因此可实现相对较大的水通量。膜的活性层主要起到截留离子的功能,致密的活性层可以

实现较高的离子截留率,对离子传质的研究具有实际意义。

图 2(c) 为正渗透膜活性层的 AFM 形貌,扫描面积为 $2 \mu m \times 2 \mu m$ 。膜表面的粗糙度参数分别为: $R_a = 3.835 \text{ nm}$; $R_q = 4.748 \text{ nm}$; $R_{max} = 28.746 \text{ nm}$ 。膜表面粗糙度很小,说明表面极光滑。膜污染与膜表面粗糙程度有很大关系,通常认为粗糙度越小,膜抗污染能力越强,即膜性能越好。同时,膜表面越光滑,越利于保证离子在膜表面的充分扩散和微观传质的一致性,有助于离子传质的考察。

经 RO 测试,CTA 膜的水处理性能参数如下: $A = 0.01 \text{ L}/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$; $B = 1 \text{ L}/(m^2 \cdot h)$; $S = 600 \mu m$,与 Phillip 等人所发表数据相符^[9],说明本研究所选用的 CTA 膜具有良好的透水和截盐性能,可以用来进行系统的离子传质试验。

2.2 料液离子浓度对水通量的影响

选取 1 mol/L 的 NaCl 溶液作为汲取液和不同浓度 (1 ~ 100 mmol/L) 的 KNO_3 或 KBr 溶液作为料液,在正渗透模式下进行了水通量测试。结果表明,料液中的盐离子浓度从 1 mmol/L 增至 100 mmol/L,膜的水通量则存在较为缓慢的下降,即在此范围内的料液离子强度对水通量的影响较小。这是由于料液侧溶质的浓度远小于汲取液侧溶质的浓度,即所引起的渗透压的变化较小。因此,在本研究范围内,水通量对离子传质的影响较小。此外,由于 KNO_3 和 KBr 在溶液中均以二元盐离子存在,根据渗透压的依数性,即溶液的渗透压只由溶质的数目决定,因此二者对渗透压的贡献一致,从而表现出相同的通量大小及通量下降趋势。

2.3 正渗透过程中的双向离子传质

不同 KNO_3 浓度下各离子的通量及离子通量与水通量之比如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,当料液为超纯水时,汲取液中的 Na^+ 和 Cl^- 在浓度梯度作用下,以 $0.3 \sim 0.45 \text{ mol}/(m^2 \cdot h)$ 的离子通量反向溶解-扩散到料液中。当逐渐增加料液中 KNO_3 浓度后, K^+ 和 NO_3^- 同样也自发地由料液一侧传质到汲取液一侧,并且其正向传质通量随料液离子浓度的增加而线性增加,说明浓度梯度同样也是离子正向传质的决定因素。但在增加料液 KNO_3 浓度的过程中,虽然保持汲取液中 NaCl 浓度恒定不变, Na^+ 和 Cl^- 的反向传质通量却随着 KNO_3 浓度的增加而增加。

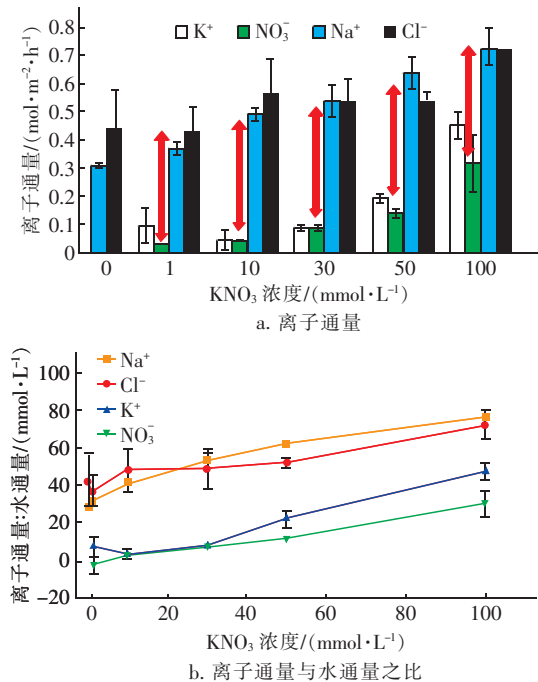


图3 不同 KNO_3 浓度下各离子通量及离子通量与水通量之比

Fig. 3 Effect of KNO_3 concentration on ion flux and ion flux/water flux ratio

根据离子在致密膜中所遵循的经典溶解-扩散理论,即特定离子的传质决定于其本身浓度梯度 $\Delta C^{[4]}$,在本试验条件下,汲取液中 NaCl 浓度不变,其理论传质通量也应恒定不变。而本研究中所观察到的 Na^+ 和 Cl^- 的反向传质通量的增加量与对应条件下 K^+ 和 NO_3^- 的正向传质通量的增加量大致相等,说明汲取液中离子的反向传质同样受到料液中离子的正向传质影响。基于唐南平衡,阴、阳离子在 CTA 膜中传质应维持电荷守恒,即阳离子通量等于阴离子通量。本研究中所观察到的阴、阳离子通量偏差可能是由于其不同的检测方法造成。

在 CTA 正渗透膜中,由图 3(a)中标注的红色箭头可以观察到,汲取液中离子反向传质通量与料液中离子正向传质通量之差恒定。即在增加料液离子浓度时,汲取液中离子(Na^+ 和 Cl^-)反向传质通量的增加量约等于相应条件下料液中离子(K^+ 和 NO_3^-)的正向传质通量。说明 CTA 中离子反向通量增加的那一部分的传质机理与前面所述 TFC 膜的传质方式相似,即存在汲取液离子与料液离子的交换传质现象。可概括为:在 CTA 膜中,料液中离子的传质受到溶解-扩散机理和离子交换机理的共同

影响,即离子的反向传质通量值约等于其在料液为纯水时的溶解-扩散通量与料液中存在离子时的正向传质通量之和。

正渗透膜的离子通量与水通量之比(J_s/J_w)可用来反映膜的选择性^[3]。 J_s/J_w 值越小,说明膜对离子的选择性越好^[10],并且 Hancock 等人研究发现在改变汲取液浓度时,同一膜片的 J_s/J_w 值恒定,即膜的选择性不受汲取液浓度影响^[4]。然而由图 3(b)可知,本研究中 CTA 膜对溶液中各离子的 J_s/J_w 值均随料液中 KNO_3 浓度的增加而增加,即膜的选择性随料液离子强度的增加而降低。 J_s/J_w 值的变化同时反映出浓差极化现象对离子传质的影响较小。同样地,由图 3(b)还可以看出, J_s/J_w (Na^+ 或 Cl^-)与 J_s/J_w (K^+ 或 NO_3^-)之差恒定,说明膜的选择性下降是由料液离子浓度的增加引起的。

为考察结论的普适性,考察了以 1 mol/L NaCl 作为汲取液、不同浓度 KBr 作为料液时,各离子在 CTA 膜中的传质情况及 J_s/J_w 值的变化。结果表明,离子的正向和反向传质通量值、变化趋势以及 J_s/J_w 值均与图 3 相似,说明料液中的阴离子组分不会影响离子的传质大小及传质方式。

离子在 TFC 正渗透膜中的双向传质方式和机理研究成果见文献[7]。由于 TFC 膜表面带有解离的羧基而显现负电性。因此,在处理含盐料液时,主要以料液和汲取液中阳离子的相互交换为主要传质方式,且其传质通量远大于基于经典溶解-扩散模型所得的理论通量,而溶液中阴离子的传质通量较小,符合经典溶解-扩散模型。料液和汲取液中阳离子的正向和反向通量值大小相等以满足溶液中的电荷平衡。

在本研究所用的 CTA 正渗透膜中,由于 CTA 材料表面主要为羟基和乙酰氧基官能团,表面偏中性电荷,因此,料液和汲取液中的阴、阳离子通量分别相等,以成对的方式通过 CTA 膜,以满足电荷平衡。基于溶解-扩散模型,增加料液中离子的浓度会增强该离子的正向通量。然而,本研究首次发现,在保证汲取液浓度不变的情况下,汲取液中离子的反向传质会受到料液中离子浓度影响,这与经典溶解-扩散模型不符,而与 TFC 膜类似,存在其他的离子交换传质方式。总结来说,在 CTA 膜中,溶液中的离子传质由溶解-扩散和离子交换两种传质方式共同作用。

3 结论

① 料液与汲取液中的离子均会发生传质,且二者均受料液浓度影响较大。该现象说明在正渗透过程中,离子在CTA膜中不仅以溶解-扩散的形式进行传递,同时也存在类似于在TFC膜中的溶质交换现象。

② 采用CTA膜处理含盐水时,汲取液中离子的反向通量值等于其自身溶解-扩散传质通量值和料液中离子的正向传质通量值之和。

③ 离子通量与水通量的比值随料液离子浓度的增加而变大,即在料液中存在离子时,膜对离子的选择性下降。说明在利用正渗透膜处理实际含盐水体时,应考虑水质对膜性能的影响。

参考文献:

- [1] McGinnis R L, Hancock N T, Nowosielski-Slepawron M S, *et al.* Pilot demonstration of the NH_3/CO_2 forward osmosis desalination process on high salinity brines[J]. *Desalination*, 2013, 312: 67-74.
- [2] 刘乾亮,刘彩虹,马军. 正渗透膜处理源分离尿液效能与工艺运行特性[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 16-19.
- Liu Qianliang, Liu Caihong, Ma Jun. Efficiency and operation performance of forward osmosis membrane in source-separated urine treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(9): 16-19 (in Chinese).
- [3] Wang J W, Dlamini D S, Mishra A K, *et al.* A critical review of transport through osmotic membranes[J]. *J Membr Sci*, 2014, 454: 516-537.
- [4] Hancock N T, Cath T Y. Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 6769-6775.
- [5] Coronell O, Marinas B J, Zhang X J, *et al.* Quantification of functional groups and modeling of their ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(14): 5260-5266.
- [6] Lu X L, Boo C, Ma J, *et al.* Bidirectional diffusion of ammonium and sodium cations in forward osmosis: role of membrane active layer surface chemistry and charge[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(24): 14369-14376.
- [7] Cheng W, Lu X L, Yang Y, *et al.* Influence of composition and concentration of saline water on cation exchange behavior in forward osmosis desalination[J]. *Water Res*, 2018, 137: 9-17.
- [8] Li M, Karanikola V, Zhang X, *et al.* A self-standing, support-free membrane for forward osmosis with no internal concentration polarization[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5: 266-271.
- [9] Phillip W A, Yong J S, Elimelech M. Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(13): 5170-5176.
- [10] 丁嘉奇,蔡腾,黄满红. 正渗透膜对再生水中不同抗生素的截留特性研究[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(6): 97-104.
- Ding Jiaqi, Cai Teng, Huang Manhong. Rejection of three antibiotics with different charges in recycled water by a forward osmosis membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, 38(6): 97-104 (in Chinese).



作者简介:程巍(1989-),女,黑龙江牡丹江人,博士研究生,从事膜法水处理技术研究。

E-mail:chengweiht@hotmail.com

收稿日期:2019-02-12