

一种求得纳滤膜截留分子量的方法

张显球^{1,2} 张林生¹ 吕锡武¹ 杜明霞²(¹东南大学能源与环境学院, 南京 210096)(²南京师范大学动力工程学院, 南京 210042)

摘要: 利用回归方法, 建立表征纳滤膜分离性能常用的有机分子的 Stokes 半径(r_s)与分子量(M_s)之间定量关系方程. 根据提出的纳滤膜截留分子量(M_p)所对应的分子 Stokes 半径与膜的等效细孔半径(r_p)相等的假设, 得到 M_p 与 r_p 之间的关系方程, 即只要知道纳滤膜细孔半径就能求得 M_p . 通过 NF270 纳滤膜对葡萄糖和蔗糖的透过实验, 采用细孔模型(SHP 模型)和 S-K 模型对 NF270 纳滤膜的 r_p 进行了估算, 进而计算出 NF270 膜的截留分子量为 540 左右, 与供应商提供的截留分子量基本相符. 利用文献数据计算了几种纳滤膜的 M_p , 与文献报道的结果基本一致. 因此, 为膜截留分子量的估算提供了一种更加方便、实用的新方法.

关键词: 纳滤膜; 截留分子量; 孔径; 模型

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0505(2007)05-0883-04

Method for obtaining molecular weight cut-off of nanofiltration membrane

Zhang Xianqiu^{1,2} Zhang Linsheng¹ Lü Xiwu¹ Du Mingxia²(¹School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)(²School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: The correlation between the Stokes radius (r_s) and molecular weight (M_s) was established for uncharged solutes that were usually used for the characterization of nanofiltration membrane. Based on the assumption that the membrane pore radius(r_p) equals the Stokes radius of uncharged solute with molecular weight(M_s) equaling the molecular weight cut-off(M_p), M_p can be expressed as the function of r_p , in other words, if r_p is known, M_p can be calculated. Permeation experiments of aqueous solution of neutral solutes with spiral membrane (NF270) were conducted, and the membrane pore radius was obtained from steric-hindrance pore (SHP) model. Then M_p of NF270 membrane was worked out as about 540, which is close to 600 provided by manufacturers. In addition, the M_p calculated for other membranes are also in agreement with literature data, which shows that the method put forward by authors is reliable and it can be a new method for obtaining the molecular weight cut-off.

Key words: nanofiltration membrane; molecular weight cut-off; pore radius; model

纳滤膜的截留分子量(M_p)介于超滤膜和反渗透膜之间, 它对分子量为 200 ~ 1 000 之间低分子有机物和多价盐有较好的截留效果, 自问世以来迅速得到广泛的应用^[1-3]. 在膜领域, 广泛用截留分

子量来表示膜的截留能力, 即是指稀溶质体系下表现截留率为 90% 所对应的有机物分子量, 通常需要通过一系列的中性有机物实验, 建立截留率-分子量曲线图后才获得, 试验工作量很大. 本文通过提出纳滤膜截留分子量所对应的分子 Stokes 半径与膜的等效细孔半径(r_p)相等的假设, 建立 M_p 与 r_p 之间的关系方程, 为膜截留分子量的估算提供了一种更方便、实用的新方法.

收稿日期: 2007-04-20.

基金项目: 江苏省高新技术产业化基金资助项目(BG2001028)、江苏省高等学校自然科学基金资助项目(04KJK610109).

作者简介: 张显球(1971—), 男, 博士生, 副教授; 张林生(联系人), 男, 教授, 博士生导师, zhanglinsheng@seu.edu.cn.

1 纳滤膜截留分子量的计算方程

1.1 分子半径与分子量的定量关系

有机分子半径通常采用 Stokes-Einstein 方程估算^[4]:

$$r_s = \frac{kT}{6\pi\mu D_s} \quad (1)$$

式中, r_s 为溶质 Stokes 半径 (nm); k 为 Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; D_s 为无限稀释状态下溶质

分子扩散系数 (m^2/s); T 为溶液温度 (K); μ 为粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$).

然而, 最容易获得的分子尺寸参数是分子量. 虽然分子量不能表达分子结构与极性等信息, 但仍是描述纳滤截留中性溶质分子的有效参数^[4]. 为此, 可利用分子量的大小来表征有机分子半径^[5-6]. 一些常用于表征纳滤膜分离性能的有机分子的 Stokes 半径见表 1.

表 1 有机分子的分子量与 Stokes 半径^[6-7]

溶质	乙醇	异丙醇	正丁醇	葡萄糖	蔗糖	蜜三糖	PEG1000
分子量	46	60	74	180	342	504	1000
r_s/nm	0.198	0.241	0.258	0.365	0.471	0.584	1.17

利用表 1 数据, 通过回归方法 (见图 1) 可建立有机分子 Stokes 半径 r_s 和分子量 M_s 的关系方程为

$$M_s = 1798.3r_s^{2.3168} \quad (2)$$

图 1 表明对于所选用的有机分子, 其 Stokes 半径和分子量是高度相关的. 对于这些有机物, 一方面是目前最经常使用的表征膜分离性能的物质, 另一方面其浓度检测方便, 几乎无毒, 易得, 因此宜将它们作为表征纳滤膜分离性能的通用物质, 有利于在评价膜分离性能时具有可比性和统一性.

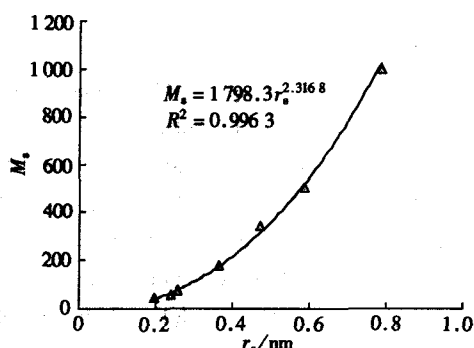


图 1 分子量与分子 Stokes 半径的相关性

1.2 截留分子量与细孔半径的关系

基于膜截留分子量 M_p 的概念, 可以假定纳滤膜的 M_p 所对应有机分子 Stokes 半径 r_s 与膜的有效细孔半径 r_p 相等. 这种假定的合理性在于:

1) 虽然截留分子量对应 90% 的截留率, 但这是表观截留率, 由于纳滤膜过程存在浓差极化现象, 实际截留率将高于 90%;

2) 截留分子量所对应 90% 的截留率通常是在 0.5 MPa 条件下测定的, 如果延伸到体积透过通量无限大时, 溶质实际截留率 (即反射系数 σ) 可接近 1. 根据 SHP 模型^[8] 方程:

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

式中, $\eta = r_s/r_p$, $\sigma = 1$ 时, 膜的孔半径与分子半径相等.

基于上述分析, 可得到膜的等效细孔半径与截留分子量之间的定量关系为

$$M_p = 1798.3r_p^{2.3168} \quad (4)$$

式 (4) 表明, 若已知纳滤膜的细孔半径, 就可求得膜的截留分子量; 反之, 若膜的截留分子量为已知, 也可求得膜孔径.

2 实验

透过实验装置见图 2. 纳滤膜系 Filmtec (DowChem. Co.) 生产的 NF270-2540 卷式膜, 供应商提供的截留分子量为 600 左右.

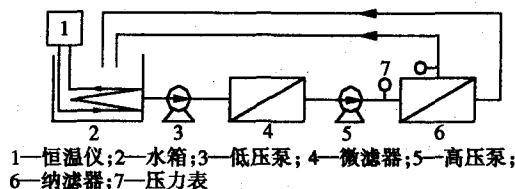


图 2 纳滤实验装置示意图

试验选用的中性溶质为葡萄糖、蔗糖均为分析纯, 由上海化学试剂公司提供. 葡萄糖和蔗糖的分子量分别为 180 和 342, r_s 分别为 0.365 和 0.471 nm, 稀溶液状态下的扩散系数分别为 0.67×10^{-9} 和 $0.52 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[7].

实验过程基本温度控制在 25°C . 原料液质量浓度为 100 mg/L 左右, 在不同的实验压力下进行实验, 测定料液和透过液的浓度和透过水量. 溶质的质量浓度通过总有机碳 (TOC) 分析仪 (日本岛津) 测定. 膜的实际截留率 (R) 由浓差极化模型^[9] 得到.

3 结果与讨论

膜对中性溶质葡萄糖和蔗糖的截留性能见图 3,可以看出葡萄糖的半径较蔗糖半径小,截留率低;膜对溶质的截留率随溶剂透过通量 J_v 增加呈现增加的趋势,当 $J_v \rightarrow \infty$ 时的截留率为极限截留率,又称为膜的反射系数 σ .

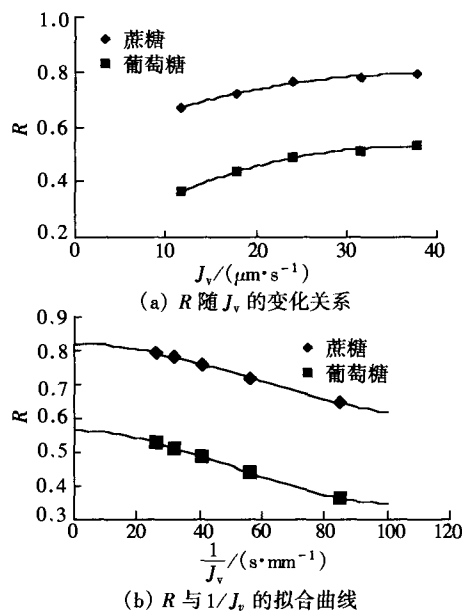


图 3 NF270 膜对溶质的截留率随透过通量的变化关系

为得到膜对溶质的反射系数 σ ,用 S-K 模型^[10] 即

$$R = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F} \tag{5}$$

$$F = \exp\left(-\frac{1 - \sigma J_v}{P_s}\right) \tag{6}$$

$$P_s = \frac{J_v(1 - \sigma)}{\ln[\sigma(1 - R)/(\sigma - R)]} \tag{7}$$

对图 3(a) 的实验数据点进行最小二乘拟合,得到回归曲线图 3(b), $1/J_v \rightarrow 0$ 的截留率即为 σ ; 溶质透过系数 P_s 可通过 S-K 方程变换得到的式(7) 计算得到;由 σ 和 P_s 结合 SHP 模型可求得纳滤膜的细孔半径,根据式(4) 计算出膜的截留分子量,结果见表 2.

表 2 NF270 膜参数、 r_p 和 M_p

溶质	σ	$P_s/(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	r_p/nm	M_p	$\bar{M}_p$
葡萄糖	0.56	8.02	0.59	530	540.5
蔗糖	0.81	3.51	0.60	551	

注: M_p 为平均值.

从表 2 可以看出,由方程(4) 计算得到 $M_p = 540.5$,与膜供应商提供的数据($M_p = 600$) 比较相近.

表 3 列出了文献[7,11] 中报道的几种商用膜

的膜孔径 r_p 、膜截留分子量 M_p 以及采用式(4) 计算得到的 M_p . 比较后可以看出 2 种途径得到的 M_p 基本一致,进一步表明式(4) 是有效的. 同样,如果已知 M_p ,也可采用式(4) 计算膜的 r_p .

表 3 商用膜的截留分子量比较

膜型号	r_p/nm	M_p	式(4) 计算 M_p
NF40	0.45 ^[7]	300 ^[7]	283
Desal-5	0.40 ^[7]	200 ^[7]	215
NTR-7450	0.70 ^[7]	700 ~ 800 ^[11]	787

4 结论

1) 对于目前表征纳滤膜分离性能的有机溶质(乙醇、异丙醇、正丁醇、葡萄糖、蔗糖、密三糖和 PEG1000),其分子量与 Stokes 半径 r_s 具有良好的相关性,其关系可用方程 $M_s = 1\,798.3r_s^{2.3168}$ 表达.

2) 基于纳滤膜截留分子量所对应的分子半径与膜的有效细孔半径相等的假设,纳滤膜的截留分子量可用易于求解的简洁关系式 $M_p = 1\,798.3r_p^{2.3168}$ 来求解. 本文的实验结果及相关文献报道的实验结果表明,该方法是快捷、有效的,为纳滤膜的截留分子量(或孔径)的估算提供了一种新方法.

参考文献 (References)

[1] 王晓琳,杨健,徐南平,等. 我国液体分离膜技术现状及展望[J]. 南京工业大学学报,2005,27(5):104-110.
Wang Xiaolin, Yang Jian, Xu Nanping, et al. The progress and prospect of membranes technologies for liquid separation in China[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2005,27(5):104-110. (in Chinese)
[2] Ji Zhijuan, He Yasan, Zhang Guojun. Treatment of wastewater during the production of reactive dye stuff using a spiral nanofiltration membrane system[J]. *Desalination*,2006, 201(1/2/3):255-266.
[3] 张显球,张林生,吕锡武. 纳滤处理含 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, Lü Xiwu. The experiments on hexavalent chromium wastewater by nanofiltration[J]. *Technology and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005,6(3):25-27. (in Chinese)
[4] Van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration[J]. *J Membrane Sci*, 1999, 156(1):29-41.
[5] Van der Bruggen B, Vandecasteele C. Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration[J].

Water Research, 2002, **36**(5):1360-1368.

- [6] Wang Kai Yu, Chung Tai-Shung. The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their applications in the separation of cephalixin[J]. *J Membrane Sci*, 2005, **247**(1/2):37-50.
- [7] Wang X L, Tsuru T, Nakao S, et al. The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membrane[J]. *J Membrane Sci*, 1997, **135**(1):19-32.
- [8] Hassan A R, Ali Nora'aini, Abdull Norhidayah, et al. A theoretical approach on membrane characterization: the deduction of fine structural details of asymmetric nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 2007, **206**(1/2/3):107-126.
- [9] Schock G, Miquel A. Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules[J]. *Desalination*, 1987, **64**:339-352.
- [10] Gupta Vineet K, Hwang Sun-Tak, Krantz William B, et al. Characterization of nanofiltration and reverse osmosis membrane performance for aqueous salt solutions using irreversible thermodynamics[J]. *Desalination*, 2007, **208**(1/2/3):1-18.
- [11] Liikanen Riina, Miettinen Ilkka, Laukkanen Risto. Selection of NF membrane to improve quality of chemically treated surface water[J]. *Water Research*, 2003, **37**(4):864-872.