第546次学术讨论会·限域传质: 前沿科学问题与关键技术

基于限域传质机制的膜过程定量描述的研究进展

朱育丹, 陆小华*, 谢文龙, 曹伟, 吕玲红, 董依慧, 吴健

南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009

* 联系人, E-mail: xhlu@njtech.edu.cn

2016-05-09 收稿, 2016-07-29 修回, 2016-07-29 接受, 2016-11-08 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB655301)、国家自然科学基金(21490584, 21576130)和江苏省自然科学基金(BK20130062)资助

摘要 作为新型的化工单元操作, 膜分离具有高效、节能等优势, 然而相关的传质理论, 尤其在限域条件下(如渗透汽化、反渗透、纳滤等), 对其传质出现的反常现象普遍缺乏共性传质机制及调控方法的认识, 严重制约了相关膜材料的设计开发. 针对这一现状, 本文首先剖析了经典传质模型在限域条件下存在的挑战; 其次, 探讨了非平衡热力学线性化方法在限域传质模型建立中的应用; 最后, 由于影响限域流体行为的因素众多且相互耦合, 增加了单因素分析及确定控制因素的难度, 为此, 系统分析了针对限域传质影响因素的模拟和实验研究进展.

关键词 纳米受限, 建模, 分子模拟

基于连续介质假设的宏观传质理论奠定了化工分离过程的科学基础, 在精馏、蒸发、干燥等传统分离领域, 理论与实验互动较好, 获得了巨大成功. 近年来, 分离膜材料在制备和应用等方面取得了较大的进展, 然而膜材料的制备目前尚处于经验摸索阶段. 限域传质是指流体分子在膜孔受限空间中本征传质特性发生突变的传质行为. 在限域条件下, 由于膜相关的传质理论缺乏, 对其传质出现的反常现象^[1,2]普遍缺乏共性传质机制及调控方法的认识, 严重制约了相关膜材料(如气体分离膜、反渗透膜、离子交换膜等)的设计开发, 亟需建立基于限域传质机制的膜过程的定量描述方法. 与此同时, 成膜过程中所涉及的限域传质机制亦是不可忽视的关键问题之一, 是对膜表面及内部结构建立清晰数学表达进而定量描述膜过程的重要前提.

当孔道特征尺寸减小到一定程度时, 膜孔道成

为流体传递的受限空间, 原先可以忽略的壁面对流体分子的影响显著增强, 成为影响传递过程的重要因素甚至决定性因素^[3]. 为了定量描述限域传质过程, 需要在建立基本的理论传质模型框架基础上, 弄清各影响因素与膜通量和选择性的定量关系. 然而, 目前在化工领域广泛应用的各种经典传质模型, 如针对致密膜过程的溶解-扩散模型等, 其本质是平衡态与动力学过程的耦合, 模型均未考虑界面的影响, 不能很好地描述界面传递. 另一方面, 由于影响限域流体行为的因素众多、相互耦合, 增加了单因素分析以及确定控制因素的难度. 本文首先对现有传质模型描述限域传质时存在的问题进行剖析; 其次, 将介绍非平衡热力学线性化方法用于建立限域传质模型框架的探索; 第三, 基于上述框架, 在总结限域传质过程的研究方法的基础上, 以受限在纳孔中的水质过程为例, 以现有模拟与实验报道的数据为基础,

引用格式: 朱育丹, 陆小华, 谢文龙, 等. 基于限域传质机制的膜过程定量描述的研究进展. 科学通报, 2017, 62: 223-232

Zhu Y D, Lu X H, Xie W L, et al. The progress of quantitatively description of membrane process based on the mechanism of nanoconfined mass transfer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 223-232, doi: 10.1360/N972016-00577

剖析了各影响因素对于通量的贡献.

1 限域条件下现有传质模型面临的挑战

经典的宏观流体传质理论大都是在经验或半经验基础上发展起来的,目前大多数传递模型^[4~6]均基于四大模型理论,即膜理论、渗透理论、表面更新理论和边界层理论.表1比较了几种典型的模型理论所基于的假设、表达式及存在的局限^[7~16].由此可见,这些模型理论均描述了理想状况,不能反映真实的传质过程,都假定相界面平衡,是“平衡+动力学过程”.又比如,多相催化的L-H模型假设了吸脱附平衡,因而在描述真实过程时往往出现偏差^[7].然而,纳微界面处流场结构、固体表面几何结构和化学性质、界面效应等因素会造成传质过程的极大变化,也需要一并进行考虑.其次,这些模型及其改进往往形式复杂,含有一个或多个经验或模型参数难以通过实验准确获取,存在较大局限性,从而为其广泛应用造成了很大困难.此外,这些模型往往仅能用于进行数据关联,不具备预测性.

在传统的传质模型中,除了以上介绍的几种外,Lonsdale等人^[8]提出的溶解-扩散模型被普遍接受应用于渗析、气体渗透等多个过程的传递.其基于的模型假设、表达式和评注见表1.根据溶解-扩散模型,膜表面致密、无孔且均质.在压力、浓度等推动下,溶质和溶剂从膜的一端溶解、扩散到另一端,然后解吸出来.膜两端的压差、温度梯度或电位梯度形成化学位梯度,从而推动扩散的进行.这一模型用一系列简

单的相关方程描述膜分离过程.显然,为了使方程形式简单,该模型作出了很多假设.其中之一就是假设膜中每个渗透质的摩尔体积与其在膜相互接触的液体中的摩尔体积相等.然而,文献数据表明,这一假设并非一直有效^[11],如Wijmans^[17]给出了反例,发现由于这一假设带来的偏差有时非常巨大,比如在高压反渗透过程中.

另一方面,溶解-扩散理论假设膜两侧的流体与膜表面处于平衡状态,这意味着膜与溶剂和溶质的吸附/脱附过程与膜内的扩散过程相比是很快的,膜内的化学势梯度是连续的,如果压力是均匀的,则只由浓度差构成,如图1(a)所示.然而,上述假设适用于大多数不涉及反应的膜分离过程,但不能用于涉及反应的促进传递和气体在金属内的扩散过程^[8,18].而且,溶解-扩散模型比较适用于均质膜中的扩散过程,其缺点是未考虑膜材料和膜结构对扩散的影响,从本质上来讲也是一个“平衡+动力学过程”,因而无法从根本上揭示传质机制,存在一定的局限性.虽然Sherwood等人^[19]和Burghoff等人^[20]通过提出伴生系数、引入压力和溶质化学势关系等方式对溶解-扩散模型进行了很多改进,但这些改进模型往往形式较复杂,参数较多,给计算带来不便.

Zhou等人^[14]提出的表面力-孔流动模型强调了反渗透分离中溶质、溶剂和膜壁面之间的相互作用,能够考察膜孔尺寸、溶质分子尺度、吸附优先性对于选择性的影响,同时能够定量地预测膜性能.但是这一理论广泛应用于液液体系的反渗透和超滤领域,

表1 经典传质模型及其在描述限域传质时的挑战

Table 1 The classic mass-transfer models and their drawbacks

模型理论	前提假设	模型表达式 ^{a)}	不适用限域传质原因
双膜理论 ^[9]	传质所有阻力来自于界面附近的一层滞流膜中	$K=D/\delta$	仅适用于稳态传质,当Sc数较小时假设才近似成立,误差较小 ^[10]
渗透理论 ^[11]	流体元运动到界面上停留一段常数时间,两相间发生传质	$K=2\sqrt{\frac{D}{\pi}}$	流体微元年龄分布视为常数,没有考虑其随机性
表面更新理论 ^[12]	传质为非稳态分子扩散过程,引入了流体微元在界面处存在年龄分布函数	$K=\sqrt{Ds}$	随机模型参数难以用实验方法准确测定
边界层理论 ^[13]	固体表面流体为一速度边界层	—	复杂难以应用
溶解-扩散理论 ^[8]	膜两侧流体与膜表面处平衡状态,化学势梯度只由浓度梯度构成	$J_i=-\frac{L_i d\mu_i}{dz}$	未考虑膜材料和膜结构对扩散的影响,未考虑界面因素
Langmuir-Hinshelwood 模型(L-H) ^[7]	吸附脱附平衡	—	不能描述真实过程
表面力-孔流动模型 ^[14]	膜表面的孔均为圆柱形孔	—	用于液液体系的反渗透膜,没有普适性

a) K 为传质系数, D 为扩散系数, δ 为膜厚度, t 为停留时间, s 为流体微团的表面更新率, J_i 为通量, L_i 为系数, $d\mu/dz$ 为化学势推动力

图1 (网络版彩色)溶解-扩散模型(a)和线性非平衡热力学传质模型(b)示意图

Figure 1 (Color online) Schematics for the dissolution-diffusion model (a) and the mass-transfer model on the basis of linear non-equilibrium thermodynamics (b)

对于固液、气液体系特别是限域下的传质尚需进一步考察。

综上所述, 现有的传质理论不能根本上揭示复杂结构下纳微界面处反应和传递机制, 不能对其进行解耦从而调控和强化过程, 必须建立新的本构方程。

2 非平衡热力学线性化用于建立限域传质模型框架的探索

为了克服现有传质模型在描述传质过程特别是限域传质时的局限, 必须建立新的模型。非平衡态热力学的任务是研究开放系统相互干扰现象之间的内在联系, 判断其稳定性。因其是连接热力学和动力学的纽带, 非平衡热力学被科研工作者们寄予厚望, 然而由于其复杂的多变量微、积分方程求解困难, 并没有得到广泛的应用。针对多相界面处传质过程的描述, Lu^[21]开展了多年的研究, 提出两点假设: (1) 借助于统计速率理论, 将相界面的传递问题假设成为同一相中两个过程的串联, 即: 界面“拟反应”区域和界面扩散区域, 而且将固液、气液多相传递问题均统一为在液相中的传递^[22], 如图1(b)所示。(2) 由于介观尺度下界面现象具有高度的复杂性和动态特性, 往往表现出非平衡、非线性行为, 根据Onsager提出的著名的倒易关系以及Prigogine^[23]提出的最小熵产生原理, 提出利用非平衡热力学线性化的方法对界面现象进行简化, 认为当固体界面处的流体在滞留边界层内时, 其传递行为符合线性规律, 因此可以应用线性非平衡热力学原理对这一过程进行线性化处理^[24]。这样的简化, 大大降低了理论计算的复杂程

度, 对传递模型参数的简化起到了相当大的作用。由图1可见, 非平衡热力学线性化方法在处理多相界面传递问题时相对于传统传质模型的优势主要有两点: 一是将相界面的传递问题假设成为同一相中两个过程的串联, 用两个或多个线性过程来描述非线性过程, 更符合实际情况; 二是提出界面浓度, 并不再将界面过程认为是一个平衡过程, 突破传统传质模型“平衡+动力学过程”的局限。

以离子液体吸收/解吸CO₂过程为例讨论线性非平衡热力学传质模型的优势, 如下式所示:

$$J_{\text{CO}_2} = k_{\mu} \cdot \left(\frac{\mu_{\text{CO}_2,e}}{RT} - \frac{\mu_{\text{CO}_2,t}}{RT} \right), \quad (1)$$

其中, J_{CO_2} 为CO₂吸收/解吸速率, mol-CO₂/(mol-IL·min); k_{μ} 为表观总传质系数; $\mu_{\text{CO}_2,e}$, $\mu_{\text{CO}_2,t}$ 分别为CO₂在离子液体中的平衡和 t 时刻的化学位; R 为气体常数; T 为开尔文温度。表面反应和扩散速率常数的倒数分别为各自的阻力。过程的总阻力($1/k_{\mu}$)为“拟反应”层和扩散层阻力之和。

根据上述模型, Xie等人^[25,26]分析了CO₂在[APMIm]Br等3种离子液体中的传质, 发现载体表面离子液体的膜厚是影响气-液传质的关键和可调控因素, 由此找到了一种大幅提高CO₂处理能力的途径——离子液体膜厚纳米化, 其背后原因是随着膜厚不同, 离子液体吸收和解吸CO₂存在3种机制, 如图2(a)所示, 膜厚从毫米微米尺度下降到纳米尺度时, 速率常数出现了数量级变化。而这些其实都与CO₂与离子液体之间的物理化学作用或反应扩散有关。虽然膜厚下降通量升高是已有概念, 但这一结论只是在毫米微米尺度成立, 此时阻力主要由扩散带来, 反应部分起

图2 (网络版彩色)用线性非平衡热力学模型(a)和传统模型(b)描述CO₂在离子液体中的传质过程^[25,26]

Figure 2 (Color online) The kinetics coefficients of CO₂ absorption in P25-[APMIm]Br sorbents using the linear non-equilibrium thermodynamics model (a) and traditional model (b)^[25,26]

到的作用太小,随着膜厚减小,扩散层不断减薄,反应成为阻力的主要来源,此时速率增加的幅度远大于膜厚降低的幅度,这就是“通过阻力调控大幅提高速率通量”的机制.如果将离子液体膜厚纳米化的概念用到膜过程中(纳米级膜厚膜装置),来比较现在的装置(华能乙醇胺水溶液捕集CO₂),无论在通量还是在装置尺寸上,都能有数量级的变化,纳米膜过程所需中空纤维膜管仅为微米膜过程的1/30.该工作为解决离子液体工业化遇到的两大挑战提供了思路.值得一提的是,若按照传统溶剂-扩散模型来进行分析,并不能得到明显的3种机制,如图2(b)所示.

因此,基于线性非平衡热力学传质模型,描述了CO₂在离子液体膜中传质过程,通过分析动力学过程两层阻力以及各操作参数对各层阻力的影响,从理论上对离子液体捕集CO₂过程强化的简单易控参数的分析提供有用信息.该方法也可用于催化、溶解-结晶、药物溶剂过程^[21,22,27~29].

3 限域传质过程影响因素分析的进展剖析

对限域传质的研究,主要包含对膜内流体的结构和动态行为的表征,以及对膜材料结构的表征,主要分为实验和模拟两个方面.

3.1 实验表征方法

限域传质所涉及的膜(如渗透汽化、反渗透、纳滤等)相比常规的膜材料,其孔道尺寸小,很难直接用仪器去表征.普通膜材料的表征手段较多,但针对

限域膜的表征方法极其有限,如表2所示^[30~46].正电子湮灭光谱(PAS)被用于表征限域膜的自由体积和分离性能,是目前一种比较新的先进表征装置^[30].认知致密膜中分子尺度的缺位,使得PAS成为目前在限域的纳滤和反渗透膜表征领域最好的表征技术之一^[31].PAS虽然在一定程度上可以表征膜内孔道的尺寸,但只是膜整体的平均数据,不能充分表示复杂的膜结构,在这方面亟需开发新的表征方法.另一方面,限域流体往往在结构和动力学性质上与其他界面处流体不同,为了探索限域膜内流体的传质机制,在认知膜材料结构的基础上,需要认清膜内流体的结构,进而了解其动力学性质.限域条件下流体微结构和动力学性质的实验表征手段如表2所示.

3.2 模拟方法

针对膜材料结构和流体流动研究的模拟手段,按原理划分,主要包括电子尺度的模拟、原子尺度的模拟、介观尺度模拟和连续力学模拟,如表3所示^[47].其中,原子尺度模拟(分子模拟)方法广泛应用于限域传质的研究中^[2,48~52].分子模拟方法不仅能够探索限域条件下膜材料结构以及膜内流体流动的微观信息,还能发现一些限域条件下的新现象.然而,由于现有的原子力场难以精确完整地反映膜材料或流体的所有性质,在一定程度上限制了分子模拟的研究.另一方面,分子模拟研究所涉及的时间尺度(ns)和空间尺度(nm)与膜实验研究的时间尺度(s)和空间尺度(m)存在较大的差距,对于限域传质机制的揭示往往需要

表2 膜微结构和膜过程中限域流体行为的实验表征方法

Table 2 Experimental methods for probing membrane materials and confined fluids behaviors in membrane process

表征对象	表征手段	表征内容	举例
微滤膜等	傅里叶变换衰减全反射红外光谱法、核磁共振光谱、X光电子能谱、卢瑟福背散射分析	膜材料表面的化学组分	[32~35]
	原子力显微镜、接触角实验、电子显微镜、热孔计法、气体吸脱附技术	膜材料的粗糙度、表面亲疏水性、孔结构	
渗透蒸发膜、气体分离膜、反渗透膜、纳滤膜	正电子湮灭光谱	限域膜的自由体积和分离性能	[30,31]
膜内流体结构	X射线和中子散射、X射线吸收光谱和X射线拉曼散射	受限流体的配位数、流体的整体结构和局部结构	[36~40]
膜内流体的动力学性质	时间分辨红外光谱仪、透射电子显微镜、快速电子衍射仪和核磁共振	水中氢键结构演变、流体的相态的转变、界面处流体的结构和传递性质、长时间范围内流体的传质	[41~46]

表3 膜过程中流体传递行为模拟方法分类^[47]Table 3 Simulation methods of fluids transport in membrane process^[47]

模拟类型	原理	近似方法
电子尺度的模拟	量子化学理论	把物质看作是由电子和质子等组成
原子尺度的模拟	统计力学原理	把物质看作是由原子组成
介观尺度模拟	牛顿运动定律	把物质看作是由粗粒化粒子组成
连续力学模拟	宏观原理	把物质看作是连续的

多个尺度的模拟手段相结合。比如Yen等人^[53]结合分子模拟和连续模拟方法的优缺点,采用分子模拟方法描述靠近表面的流体,连续模拟方法描述远离表面的流体,用于分析纳微尺度流体流动。再比如,为考虑表面与流体分子之间电子层面化学作用的影响,研究者尝试采用反应力场分子动力学方法^[54]等,以期同时描述界面处的反应与传递过程。

3.3 影响限域传质的主要因素

限域传质过程涉及流体在膜材料表面的吸附、流体在膜孔中的传质以及流体离开膜材料。宏观实验难以单独描述这些过程,而且常常是多种因素的混合作用。分子模拟方法由于更容易实现单因素分析,被认为是限域传质机制研究的重要手段。然而,模拟的结果还需实验结果的验证,目前,一方面膜结构由于受到实验表征的限制尚未完全解析清楚;另一方面,简单孔道的规整膜的基础膜数据较少,不能给模拟和模型研究以支撑,这两方面使得模拟和实验的结合存在较大的困难,寻找可实现且合适的膜结构是二者结合的切入点。相对而言,规整的纳米管中水

分子的流动研究实验和模拟报道较为丰富,在调研近年来大量的相关报道基础上,归纳出不同的案例对影响纳米孔道中水传递行为的主要因素进行对比分析^[55~69](表4),主要包括孔径、表面性质、表面形状和孔口改性等。

通过对比发现,上述各因素对纳米管内水的传递都有一定的影响,模拟和实验的结果存在较大差异。模拟研究发现各因素对水分子流动行为的影响大致在1~2个数量级,而实验数据往往发现改变某一因素,会带来好几个数量级的流率变化。此外,实验和模拟数据本身也存在数量级的差别,造成的原因是多方面的^[70]。在提升分子模拟技术的同时,有必要开发新定量表征手段。从本质上讲,膜分离是混合物与界面的相互作用的差别从而实现分离,尤其对于限域传质,界面与流体分子之间的相互作用至关重要。借助实验技术(如AFM^[71~73]、动态润湿实验^[74,75]等)定量测定液固相互作用力随固体性质(几何粗糙度、化学性质等)以及液体性质(黏度等)的变化规律,对于传质模型的建立具有重要的意义,目前该方面的研究还处于起步阶段。

4 总结与展望

作为化工领域重要的研究方向之一,限域传质研究目前还存在多方面问题亟待解决:

(1) 由于膜传质理论的欠缺,不能定量描述膜微结构和孔界面化学性质对于传质通量和选择性的影响,因此,亟需建立细小孔膜中流体的限域传质模型。非平衡热力学线性化方法对于界面传递过程的定量描述,突破传统传质模型“平衡+动力学过程”的局限,对于限域传质理论模型框架的建立具有较大的潜力。

表4 影响纳米孔道中水分子传质的主要因素

Table 4 The main factors that affect the transport of water in nanoporous material

案例	孔径(nm)	流率(m ³ s ⁻¹)	增强因子 ^{b)}	条件(MPa)	参考文献
例1 CNT	0.83~1.66	7.65×10 ⁻¹⁹ ~61.3×10 ⁻¹⁹	6500~433	3.24~17.6	[55]
	1.66~4.99	2.15×10 ⁻¹⁷ ~21.5×10 ⁻¹⁷	433~47	15~30	[56]
	0.81~1.59 ^{a)}	4.78×10 ⁻²² ~0.91×10 ^{-22a)}	882~51 ^{a)}	15~118 ^{a)}	[57]
	1.3~2.0 ^{a)}	0.4×10 ⁻²² ~1.52×10 ^{-22a)}	8400~560 ^{a)}	0.1 ^{a)}	[58]
小结1	孔径的变化造成流率的变化最多为10倍左右。实验数据比模拟至少小3个数量级，可能来源于孔口阻力				
例2 SiC	0.86~1.2	7.34×10 ⁻¹⁹ ~29.63×10 ⁻¹⁹	—	150	[59]
小结2	更亲水的纳米管内水的流率的变化与碳纳米管相当				
案例	表面类型	流率(m ³ s ⁻¹)	增强因子	条件(MPa)	参考文献
例3不同材料	CNT (2.17 nm)	7.61×10 ⁻¹⁶	2052	0.1	[60]
	BNNT (2.17 nm)	3.92×10 ⁻¹⁶	1142		
	NT with Si LJ (2.17 nm)	4.07×10 ⁻¹⁷	155		
	CNT (0.81 nm)	1.34×10 ⁻¹⁸	—	500	[61]
	BNNT (0.83 nm)	1.46×10 ⁻¹⁸	—		
	极化(表面加电荷)	未极化0.73倍	—	—	[62]
小结3	表面亲疏水性变化，水的流率变化小于10倍。管径小时，亲疏水性变化带来的流率变化减小				
例4表面改性	未改性 ^{a)}	4.19×10 ^{-18a)}	46000 ^{a)}	0.1 ^{a)}	[63]
CNT (7 nm)	管内改性 ^{a)}	<4.85×10 ^{-22a)}	<5.3 ^{a)}		
小结4	管内改性有机大分子，流率减小至少4个数量级				
例5表面缺陷	没有缺陷	1.02×10 ⁻¹⁷	861	200	[64]
CNT (0.96 nm)	5%~20%缺陷	9.26×10 ⁻¹⁸ ~3.03×10 ⁻¹⁸	767~212		
小结5	表面原子缺陷的碳管，流率减小约3.4倍				
案例	表面形状	摩擦系数(Ns m ⁻³)		条件(MPa)	参考文献
例6不同曲率 R=2 nm	石墨烯片层间	1.27×10 ⁴		~1	[65]
	CNT内	0.4×10 ⁴			
	CNT外	2.29×10 ⁴			
小结6	碳管内水与壁面的摩擦系数比石墨小3.2倍				
例7粗糙表面	CNT (2.17 nm)	流率(m ³ s ⁻¹)	增强因子	0.1	[60]
		7.61×10 ⁻¹⁶	2052		
	Rough tube (16-16)-(18-18)	~3.7×10 ⁻¹⁸	4.7		
	粗糙度		剪切力(MPa)		[66]
	4.0~1.0 ((20, 20) CNT)		1.33~7.91		
4.0~1.0 ((10, 10) CNT)		0.91~6.24			
小结7	越粗糙的表面，阻力越大，流率越小。粗糙度增大，流率可减小约200倍				
案例	孔口性质	流率(m ³ s ⁻¹)		条件(MPa)	参考文献
例8孔口改性 CNT (1.1 nm)	未改性	3.22×10 ⁻¹⁸		~246	[67]
	COO ⁻	3.15×10 ⁻¹⁸ ~3.2×10 ⁻¹⁸			
	NH ³⁺	2.65×10 ⁻¹⁸ ~3.08×10 ⁻¹⁸			
小结8	孔口改性后水的流率减小1~2倍				
例9孔口改性 CNT (7 nm)	未改性 ^{a)}	4.19×10 ^{-18a)}		0.1 ^{a)}	[63]
	改性大分子 ^{a)}	1.81×10 ^{-20a)}			
小结9	孔口改性有机大分子，流率减小约200倍				
案例	开口角度α	渗透率与不开口(α=0)的比值			
例10孔口形状 CNT (0.75 nm)	1.1~4.0	2.46~5.94		—	[68]
	4.0~20.0	5.94~1.95			
小结10	开口角度在4度时，渗透率是不开口的约6倍				
案例	孔口性质	通量(GFD)			
例11孔口改性 两性离子	Plain PA ^{a)}	6.8 ^{a)}		208 ^{a)}	[69]
	(9~20) wt% Z-CNT ^{a)}	14.0~28.5 ^{a)}			
小结11	加入孔口改性两性离子的碳纳米管，膜通量增大约4.2倍				

a) 为实验数据, 其余为分子模拟数据; b) 增强因子: 流体的流率相比等价的边界无滑移的Poiseuille流体流率增大的倍数; CNT, 碳纳米管; BNNT, 硼氮纳米管

(2) 限域传质影响因素的分析需要模拟与实验的结合, 亟需寻找可实现且合适的膜结构是二者结合的切入点. 目前膜领域的基础数据太少, 不能给模拟和模型研究以支撑, 实验和模型/模拟要相互靠近, 才能实现有效结合. 实验构建的具有有序直通孔道

和单分散孔径的均孔膜可作为模型体系, 是未来发展的重要方向之一.

(3) 应加强对膜限域结构及受限流体表征手段的研究, 鼓励新方法的开发, 定量描述膜固相界面与流体之间的分子间相互作用, 实现仪器测量的突破.

致谢 本文是综合香山科学会议第546次学术讨论会(限域传质: 前沿科学问题与关键技术)讨论意见的基础上撰写而成. 感谢香山科学会议办公室及与会科学家的支持.

参考文献

- Fornasiero F, Park H G, Holt J K, et al. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 17250–17255
- Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem Soc Rev*, 2009, 39: 1073–1095
- Maucci E, Briens C L, Martinuzzi R J, et al. Modeling of transient particle-liquid mass transfer in liquid and liquid-solid systems. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 4555–4570
- Bishnoi S, Rochelle G T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chem Eng Sci*, 2000, 55: 5531–5543
- Zeng Q, Guo Y C, Niu Z Q, et al. Mass transfer coefficients for CO₂ absorption into aqueous ammonia solution using a packed column. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 10168–10175
- Tang Y C, Hu C, Wang Y Z. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO₂ photocatalysis (in Chinese). *Progr Chem*, 2002, 14: 192–199 [唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO₂ 光催化反应机理及动力学研究进展. *化学进展*, 2002, 14: 192–199]
- Lonsdale H K, Podall H. Reverse Osmosis Membrane Research. New York: Plenum, 1972. 43–57
- Whitman W G. The two-film theory of gas absorption. *Chem Metall Eng*, 1923, 29: 146–148
- Rashid K A, Garril D, Katsanos N A, et al. Flux of gases across the air-water interface studied by reversed-flow gas chromatography. *J Chromatogr A*, 2001, 934: 31–49
- Hiege R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short period of exposure. *Am Inst Chem Eng*, 1935, 31: 365–389
- Danckwerts P V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind Eng Chem*, 1951, 43: 1460–1467
- Schlichting H. Boundary-Layer Theory. New York: McGraw-Hill, 1979
- Zhou Q H, Sourirajan S, Matsuura T, et al. A transport model for reverse osmosis separation of binary organic liquid mixtures. *Chem Eng Commun*, 2007, 104: 177–208
- Gao X Q. Mass transfer mechanism and enhancement of gas liquid interface (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Tianjin: Tianjin University, 2007 [高习群. 气液界面传质机理与强化. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2007]
- Ma Y G, Bai P. Research progress of gas-liquid mass transfer theory (in Chinese). *Chem Eng*, 1996, 24: 7–11 [马友光, 白鹏. 气液传质理论研究进展. *化学工程*, 1996, 24: 7–11]
- Wijmans J G. The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations. *J Membr Sci*, 2004, 237: 39–50
- Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model—A review. *J Membr Sci*, 1995, 107: 1–21
- Sherwood T K, Brian P L T, Fisher R E. Desalination by reverse osmosis. *Ind Eng Chem Fundamen*, 1967, 6: 39–55
- Burghoff H G, Lee K L, Pusch W. Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute-membrane interactions. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 323–347
- Lu X H. Thermodynamic and Molecular Modeling Studies of Materials in Chemical Engineering (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011 [陆小华. 材料化学工程中的热力学和分子模拟研究. 北京: 科学出版社, 2011]
- Ji X Y, Chen D L, Wei T, et al. Determination of dissolution kinetics of K₂SO₄ crystal with ion selective electrode. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 7017–7024
- Prigogine I. Moderation et transformations irreversibles des systemes ouverts. *Bull Cl Sci Acad R Belg*, 1945, 31: 600–606
- Lu X H, Ji X H, Liu H L. The application of non-equilibrium thermodynamics in interfacial mass transfer (in Chinese). *Sci Sin Chem*,

- 2011, 41: 1540–1547 [陆小华, 吉远辉, 刘洪来. 非平衡热力学在界面传递过程中的应用. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1540–1547]
- 25 Xie W L, Ji X Y, Feng X, et al. Mass-transfer rate enhancement for CO₂ separation by ionic liquids: Theoretical study on the mechanism. *AIChE J*, 2015, 61: 4437–4444
- 26 Xie W L, Ji X Y, Feng X, et al. Mass transfer rate enhancement for CO₂ separation by ionic liquids: Effect of film thickness. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 366–372
- 27 Lu X H, Ji Y H, Feng X, et al. Methodology of non-equilibrium thermodynamics for kinetics research of CO₂ capture by ionic liquids. *Sci Chin Chem*, 2012, 55: 1079–1091
- 28 Liu C, Feng X, Ji X Y, et al. The study of dissolution kinetics of K₂SO₄ crystal in aqueous ethanol solutions with a statistical rate theory. *Chin J Chem Eng*, 2004, 12: 128–130
- 29 Lu X H, Ji X Y, Liu H L. Non-equilibrium thermodynamics analysis and its application for interfacial mass transfer. *Sci Chin Chem*, 2011, 41: 1540–1547
- 30 Ward S A, Pethrick R A. Positron annihilation lifetime spectroscopy and diffusion studies of large molecule penetrants into alkyd resins. *Prog Org Coat*, 2012, 75: 509–526
- 31 Tung K L, Jean Y C, Nanda D, et al. Characterization of multilayer nanofiltration membranes using positron annihilation spectroscopy. *J Membr Sci*, 2009, 343: 147–156
- 32 Belfer S, Purinson Y, Fainshtein R, et al. Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes. *J Membr Sci*, 1998, 139: 175–181
- 33 Cho J W, Amy G, Pellegrino J, et al. Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. *Desalination*, 1998, 118: 101–108
- 34 Kwak S Y, Ihm D W. Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure-property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes. *J Membr Sci*, 1999, 158: 143–153
- 35 Mi B X, Cahill D G, Marinas B J. Physico-chemical integrity of nanofiltration/reverse osmosis membranes during characterization by Rutherford backscattering spectrometry. *J Membr Sci*, 2007, 291: 77–85
- 36 Bergmann U, Wernet P, Glatzel P, et al. X-ray Raman spectroscopy at the oxygen K edge of water and ice: Implications on local structure models. *Phys Rev B*, 2002, 66: 092107
- 37 Kolesnikov A I, Zanotti J M, Loong C K, et al. Anomalous soft dynamics of water in a nanotube: A revelation of nanoscale confinement. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 035503
- 38 Plazenet M, Sacchetti F, Petrillo C, et al. Water in a polymeric electrolyte membrane: Sorption/desorption and freezing phenomena. *J Membr Sci*, 2014, 453: 419–424
- 39 Smith J D, Cappa C D, Wilson K R, et al. Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water. *Science*, 2004, 306: 851–853
- 40 Wernet P, Nordlund D, Bergmann V, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 2004, 304: 995–999
- 41 Cowan M L, Bruner B D, Huse N, et al. Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O. *Nature*, 2005, 434: 199–202
- 42 Das A, Ramanathan K V, Kumar A, et al. Single-file diffusion of confined water inside SWNTs: An NMR study. *Acs Nano*, 2010, 4: 1687–1695
- 43 Kolvenbach R, Pena L F G, Jentys A, et al. Diffusion of mixtures of light alkanes and benzene in nano-sized H-ZSM5. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 8424–8434
- 44 Liu X, Pan X L, Zhang S M, et al. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Langmuir*, 2014, 30: 8036–8045
- 45 Ruan C Y, Lobastov V A, Vigliotti F, et al. Ultrafast electron crystallography of interfacial water. *Science*, 2004, 304: 80–84
- 46 Srinivasan R, Lobastov V A, Ruan C Y, et al. Ultrafast electron diffraction (UED)—A new development for the 4D determination of transient molecular structures. *Helv Chim Acta*, 2003, 6: 1763–1838
- 47 Gubbins K E, Moore J D. Molecular modeling of matter: Impact and prospects in engineering. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3026–3046
- 48 Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, 414: 188–190
- 49 Kalra A, Garde S, Hummer G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 10175–10180
- 50 Alexiadis A, Kassinos S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chem Rev*, 2008, 108: 5014–5034
- 51 Ebro H, Kim Y M, Kim J H. Molecular dynamics simulations in membrane-based water treatment processes: A systematic overview. *J Membr Sci*, 2013, 438: 112–125
- 52 Yang Q H, Lin D H, Zhong C G, et al. Development of computational methodologies for metal-organic frameworks and their application in gas separations. *Chem Rev*, 2013, 113: 8261–8323

- 53 Yen T H, Soong C Y, Tzeng P Y. Hybrid molecular dynamics-continuum simulation for nano/mesoscale channel flows. *Microfluid Nanofluid*, 2007, 3: 665–675
- 54 Huang L L, Shao Q, Lu L H, et al. Helicity and temperature effects on static properties of water molecules confined in modified carbon nanotubes. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3836–3844
- 55 Thomas J A, McGaughey A J H. Water flow in carbon nanotubes: Transition to subcontinuum transport. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 184502
- 56 Thomas J A, McGaughey A J H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2008, 8: 2788–2793
- 57 Qin X C, Yuan Q Z, Zhao Y P, et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2011, 11: 2173–2177
- 58 Holt J K, Park H G, Wang Y M, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 59 Hilder T A, Yang R, Gordon D, et al. Silicon carbide nanotube as a chloride-selective channel. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 4465–4470
- 60 Joseph S, Aluru N R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? *Nano Lett*, 2008, 8: 452–458
- 61 Suk M E, Raghunathan A V, Aluru N R. Fast reverse osmosis using boron nitride and carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 133120
- 62 Majumder M, Corry B. Anomalous decline of water transport in covalently modified carbon nanotube membranes. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47: 7683–7685
- 63 Majumder M, Chopra N, Hinds B J. Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: Ionic Diffusion and gas and liquid flow. *Acs Nano*, 2011, 5: 3867–3877
- 64 Nicholls W D, Borg M K, Lockerg D A, et al. Water transport through carbon nanotubes with defects. *Mol Simul*, 2012, 38: 781–785
- 65 Falk K, Sedlmeier F, Joly L, et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano Lett*, 2010, 10: 4067–4073
- 66 Xu B X, Li Y B, Park T, et al. Effect of wall roughness on fluid transport resistance in nanopores. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144703
- 67 Corry B. Water and ion transport through functionalised carbon nanotubes: Implications for desalination technology. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 751–759
- 68 Gravelle S, Joly L, Detcheverry F, et al. Optimizing water permeability through the hourglass shape of aquaporins. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 16367–16372
- 69 Chan W F, Chen H F, Surapathi A, et al. Zwitterion functionalized carbon nanotube/polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *Acs Nano*, 2013, 7: 5308–5319
- 70 Zhu Y D, Ruan Y, Zhang Y M, et al. Nanomaterial-oriented molecular simulations of ion behaviour in aqueous solution under nanoconfinement. *Mol Simul*, 2016: 1–15
- 71 Zhu L W, Attard P, Neto C. Reliable measurements of interfacial slip by colloid probe atomic force microscopy. I. Mathematical modeling. *Langmuir*, 2011, 27: 6701–6711
- 72 An R, Yu Q M, Zhang L Z, et al. Simple physical approach to reducing frictional and adhesive forces on a TiO₂ surface via creating heterogeneous nanopores. *Langmuir*, 2012, 28: 15270–15277
- 73 An R, Huang L, Long Y, et al. Liquid-solid nano-friction and interfacial wetting. *Langmuir*, 2016, 32: 734–750
- 74 Gao N W, Ke W, Fan Y Q, et al. Evaluation of the oleophilicity of different alkoxysilane modified ceramic membranes through wetting dynamic measurements. *Appl Surf Sci*, 2013, 283: 863–870
- 75 Meng T, Xie R, Ju X J, et al. Nano-structure construction of porous membranes by depositing nanoparticles for enhanced surface wettability. *J Membr Sci*, 2013, 427: 63–72

Summary for “基于限域传质机制的膜过程定量描述的研究进展”

The progress of quantitatively description of membrane process based on the mechanism of nanoconfined mass transfer

ZHU YuDan, LU XiaoHua*, XIE WenLong, CAO Wei, LÜ LingHong, DONG YiHui & WU Jian

College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

* Corresponding author, E-mail: xhlu@njtech.edu.cn

As a novel chemical engineering unit operation, membrane separation has many advantages such as high efficiency and energy saving. Recently, at nanoscale, the increasingly anomalous phenomena of ultra-fast flux and breaking the tradeoff between flux and selectivity are found in membrane separations (such as pervaporation, reverse osmosis, nano-filtration, etc.), which promote considerable attentions. However, traditional models or mechanisms fail to explain these phenomena or to predict the behavior. The main reason of this is that when the size of systems shrinks to nanoscale, the intermolecular forces between the fluids and membrane pore wall (including primarily steric interactions/hydration, van der Waals interactions and electrostatic interactions) have become the most prominent ones in nanoconfined systems, which make significant contributions to mass-transfer and engender unique performance. The relevant mass-transfer theories especially under nanoconfinement lacks common mass-transfer mechanism and controlling methods for these abnormal phenomena on its mass-transfer, severely restricting the design and development of related membrane materials. To quantitatively describe the nanoconfined membrane process, a universal theoretical framework for nanoconfined mass-transfer is needed and then the contributions of various influencing factors at nanoscale to the flux and selectivity should be illustrated quantitatively.

In this review, we first analyzed the challenges of classical mass-transfer models in the confinement conditions, such as solution-diffusion model to dense membrane. The main problem can be attributed to that these models in essence describe an equilibrium state plus a dynamic process, which not includes the interfacial influence. Secondly, we explored the application of non-equilibrium thermodynamics linearization method in establishing the mass-transfer model under nanoconfinement. We simplified the interfacial phenomenon to assume that system located at a distance close to interface can be regarded as a microelement and its deviation from equilibrium remained in the linear region. We established a model to describe nano- and micro-interfacial transfer confined in a complex structure, using CO₂ separation by ionic liquids as an example, assuming that the transfer in phase interface comprised two steps (surface reaction and diffusion) in the same phase. The mass-transfer model on the basis of linear non-equilibrium thermodynamics was proven to decouple reaction and transfer more effectively for achieving process intensification by adjusting easy-to-control factors, compared with the classical solution-diffusion model. Thirdly, the factors affecting the behavior of the confined fluid molecules were so complex that it was difficult to do single-factor analysis and to determine controlling factors. Related advances on the analysis of the influencing factor for nanoconfined mass-transfer were further explored. We evaluated the effects of the influencing factors for water molecules transfer in various nanochannels or nanotubes, including pore size, pore wall hydrophilicity, pore geometrical shape and pore mouth modification, based on the numerous results derived from molecular simulation and experimental method. Finally, we had a brief conclusion and summarized the development directions. (1) Linear non-equilibrium thermodynamics method has great potential in the modeling of mass-transfer at nanoscale. (2) Experimentally synthesizing ordered nanochannel material should be encouraged to build a platform for comparison of the factor analysis results from molecular simulation and experiment. (3) The original experimental characterization methods are expected to be developed to probe the intermolecular interactions quantitatively.

nanoconfinement, modeling, molecular simulation

doi: 10.1360/N972016-00577