

非平衡热力学在膜传递中应用

由于膜相传递是一个动态的非平衡过程，因此膜相传递除了利用化工传递的有关定律和方程进行描述外，也可借助非平衡热力学（不可逆热力学）的理论。当不可逆热力学用于描述膜传递过程时，膜被看成是黑箱。

在不可逆过程中（因此在膜传递中）自由能被不断消耗（如维持一定推动力），产生了熵。如果发生了通过膜的传递，即由于推动力而形成了通量，那么熵就会连续产生。大多数情况下熵产生为不可逆能量损失。由于不可逆过程导致的熵增加速度可用耗散函数 f 描述。该耗散函数可表示为所有不可逆过程的加合，每一项可以表示为共轭的通量（ J ）与力（ X ）之乘积：

$$f = T \frac{dS}{dt} = \sum \dot{a} J_i X_i \quad (4.7)$$

接近平衡时，可以假设每个力与通量之间关系为线性的（式(4.8)）或每个通量与力之间关系为线性的（式(4.9)）。对于膜过程，经常用后种方法：

$$X_i = \sum \dot{a} R_{ij} J_j \quad (4.8)$$

$$J_i = \sum \dot{a} L_{ij} X_j \quad (4.9)$$

对于单组分传递体系，式（4.8）成为只有一个比例系数的非常简单的关系式。如推动力为化学位梯度，则

$$J_1 = L_1 X_1 = -L_1 \frac{dm}{dx} \quad (4.10)$$

对双组分传递过程，将有两个通量式，共 4 个系数 ($L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$) (三组分传递则有 3 个通量式，9 个系数；n 组分传递则有 n 个通量式， n^2 个系数)。当没有电位存在时，推动力为化学位梯度：

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \frac{dm_1}{dx} - L_{12} \frac{dm_2}{dx} \\ J_2 &= -L_{21} \frac{dm_1}{dx} - L_{22} \frac{dm_2}{dx} \end{aligned} \quad (4.11 \text{ a, b})$$

式 (4.11a) 右侧第一项对应于由于其自身梯度导致的组分 1 通量，第二项反映了组分 2 的梯度对组分 1 通量的贡献。 L_{12} 为耦合系数，反映了耦合效应， L_{11} 称为主系数，对于组分 2，可类推。

根据 Onsager 倒易律，耦合系数是相等的，因此 $L_{12} = L_{21}$ ，这表明，对于二组分体系，当推动力为化学位梯度时要考虑 3 个唯象系数。另外，还需满足以下两个条件：

$$\begin{aligned} L_{11}(\text{或}L_{22}) &\geq 0 \\ L_{11}L_{22} &\geq L_{12}^2 \end{aligned} \quad (4.12 \text{ a,b})$$

耦合系数可以为正，也可以是负。通常一个组分通量增大即可导致另一组分通量上升，也可导致其通量下降，前者是正耦合，后者是负耦合，但正耦合通常导致选择性下降。

可用 3 个系数或传递参数来描述这些体系的膜的特性：溶剂渗透

率 I ，溶质渗透率 w 和反射（截留）系数 s 。用水为溶剂（下标 w ）和一个溶质（下标 s ）配成的溶液，稀溶液中耗散函数为溶剂通量和溶质通量乘以其轭的作用之和：

$$f = J_v \mathbf{DP} + J_d \mathbf{Dp} \quad (4.20)$$

右侧第一项代表了总体积通量（ J_v ）对耗散函数的贡献，而右侧第二项代表了扩散通量（ J_d ）对耗散函数的贡献，

相应的唯象方程为：

$$\begin{aligned} J_v &= L_{11} \mathbf{DP} + L_{12} \mathbf{Dp} \\ J_d &= L_{21} \mathbf{DP} + L_{22} \mathbf{Dp} \end{aligned} \quad (4.21a,b)$$

这是典型的通量方程，其中各系数需满足上面相应的条件（ $L_{12} = L_{21}$ ，4.12a,b）。通量方程表明，即使膜两侧没有流体压差（ $\mathbf{DP} = 0$ ），仍然会有体积通量（4.21a）；也表明，如果两侧溶质浓度相同（ $\mathbf{Dp} = 0$ ），当 $\mathbf{DP} \neq 0$ 时仍会有溶质通量（4.21b）。从这个例子可以清楚地看出耦合作用，即由于溶质传递形成溶剂通量和由于溶剂传递形成溶质通量。

利用通量方程也可以推导出某些特征系数。当膜两侧没有渗透压差时（ $\mathbf{Dp} = 0$ ），式（4.21a）表示了由于压差导致的体积通量，这个体积能量可写成：

$$(J_v)_{\mathbf{Dp}=0} = L_{11} \mathbf{DP} \quad (4.22)$$

或

$$L_{11} = \frac{\partial J_v}{\partial \mathbf{DP}} \bigg|_{\mathbf{Dp}=0} \quad (4.23)$$

L_{11} 称为膜的流体力学渗透率或水渗透率，并通常表示为 I ，表 4-2 给出了水为溶剂时一些膜过程 I 的平均值。

表 4-2 由实验数据获得的各种压力驱动膜过程的 I 的估计值

过程	$I, l/(m^2 \cdot h \cdot atm)$
反渗透	<50
超滤	50~500
微滤	>500

当膜两侧没有流体压差时 ($\Delta P=0$)，式 (4.21b) 表示了由于渗透压差产生的扩散溶质通量：

$$(J_d)_{\Delta P=0} = L_{22} \Delta \Pi \quad (4.24)$$

或

$$L_{22} = \frac{\Delta J_d}{\Delta \Pi} \bigg|_{\Delta P=0} \quad (4.25)$$

L_{22} 称为溶质渗透率，通常表示为 w 。

根据稳态渗透实验可以推导出第三个参数，即截留系数 s 。在稳态条件下，无体积通量时 ($J_v=0$)，由式 (4.21a) 得：

$$L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \Pi = 0 \quad (4.25)$$

或

$$(\Delta P)_{J_v=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \Delta \Pi \quad (4.26)$$

从式 (4.25) 可以看出，当流体压差等于渗透压差时， L_{11} 等于 L_{12} ，即没有溶质通过膜进行传递，此时膜为完全半渗透的。通常膜不是完全半渗透的，因而定义截留系数 s 为^[10]：

$$s = -L_{12} / L_{11} \quad (4.27)$$

截留系数表征了膜的选择性，其值在 0 至 1 之间，有下列三种情况：

$s=1$ ，理想膜，无溶质传递；

$s<1$ ，非完全半渗透膜，存在溶质传递；

$s=0$ ，膜无选择性。

将反射系数表达式 (4.27) 代入 (4.21a,b)，则得到如下的体积通量 J_v 和溶质通量 J_s 方程：

$$J_v = I(\Delta P - s\Delta p) \quad (4.28)$$

$$J_s = \bar{C}_s(1 - s)J_v + w\Delta p \quad (4.29)$$

式 (4.28) 和 (4.29) 就是通常描述反渗透过程中膜的通量和脱盐率方程，把混合组分通过膜的传递用三个传递参数表征：即水（溶剂）渗透率 I ，溶质渗透率 w 和截留系数 s ，这 3 个参数均可由实验测定。

如溶质不能被膜完全截留，则渗透压差不是 Δp 而是 $s\Delta p$ （见式 (4.28)）。当膜允许溶质自由通过时（ $s=0$ ），渗透压差接近于零（ $s\Delta p \approx 0$ ），体积通量表示为：

$$J_v = I\Delta P \quad (4.30)$$

不可逆过程热力学在对耦合现象的理解和定量描述方面是很有用的，但它的局限在于，这种热力学方法对膜内传质机理没有提供任何信息，不能细化膜的传质过程如膜内浓度分布，流动条件对浓度分布的影响、浓差极化、膜污染以及电膜过程的极限电流密度等，而且许多系数并不十分容易确定，特别是对多组分传递体系。