

海水浓度的变化对其微观结构和动力学性质的影响

王晓琳^{1,2}, 韩海波³, 郭 斌³

(1. 哈尔滨工业大学 基础与交叉科学研究院, 150080 哈尔滨, wangxl614@bit.edu.cn; 2. 北京理工大学 理学院, 100081 北京; 3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 150001 哈尔滨)

摘 要: 为了提高新型旋转耦合电磁海水淡化技术的效率, 优化旋转电磁发生装置的工作参数和选择合适的电子膜与反渗透膜, 采用分子动力学模拟方法详细地研究了海水浓度的变化对其微观结构和动力学性质的影响. 结果表明: 随着离子浓度的增加, 离子间相互作用增强, 而离子-水分子、水分子-水分子的相互作用强度均减弱, 海水的短程有序性降低; 接触离子对和桥接离子对均增加; 溶液中氢键网络逐渐模糊, 水分子的自扩散系数减小. 因此, 海水浓度增大不利于海水淡化的进行.

关键词: 旋转耦合电磁理论; 海水淡化; 微观结构; 浓度; 分子动力学

中图分类号: TH133; TP183

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)11-0080-04

The effect of seawater concentration on seawater's microstructure and dynamics

WANG Xiao-lin^{1,2}, HAN Hai-bo³, GUO Bin³

(1. Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, 150080 Harbin, China, wangxl614@bit.edu.cn; 2. School of Science, Beijing Institute of Technology, 100081 Beijing, China; 3. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: To enhance the efficiency of a new seawater desalination technique based on rotating coupling electromagnetic theory, and to optimize its parameters and to select the proper electronic and reverse osmosis membranes, we investigate the effects of seawater concentration on the seawater's microstructure and dynamics by molecular dynamics (MD) simulations in details. The results indicate that with the increment of ion concentration, the ion-ion interaction strengthens, while the ion-water and water-water interactions weaken, resulting in reducing seawater short-range order. The number of the contact ion pairs as well as the solvent separated ones increases. The hydrogen bond network is gradually indistinct, and the self-diffusion coefficient of water molecule decreases. Therefore, the increment of ion concentration is disadvantageous to seawater desalination.

Key words: rotating coupling electromagnetic theory; seawater desalination; microstructure; concentration; molecular dynamics

目前, 水资源短缺已经成为制约世界各国社会经济可持续发展的重要因素之一, 通过发展海水淡化技术解决全球水资源危机, 已得到世界各

国的普遍认同. 我国海岸线长达 32 647 公里, 海水资源丰富, 利用海水淡化技术满足人民生产和生活的淡水需求是最重要且有效的途径^[1-2]. 在几种主要的海水淡化方法中, 反渗透法投资少、能耗低和建设周期短是最具竞争力的处理技术, 但是存在压力过高、膜组件使用寿命短等缺点, 因此急需对现有技术进一步改进, 提高淡化效率, 降低成本^[3-4]. 为此本文提出了基于旋转耦合电磁理论的海水淡化方法^[5], 它的创新在于原水是依次经过旋转电磁发生装置、电子膜和反渗透膜处理

收稿日期: 2010-10-27.

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (NSFC 20904007); 中国博士后科学基金面上资助项目 (20080440862); 黑龙江省博士后资助项目 (LBH-Z08201).

作者简介: 王晓琳 (1980—), 女, 博士, 讲师;
郭 斌 (1963—), 男, 教授, 博士生导师.

后最终得到淡化水. 2000 年, 张军^[6]采用分子动力学模拟方法探讨了不同浓度下 LiBr 水溶液的微观结构, 指出增加浓度可使 Li⁺ 水合数减少, Br⁻ 和水分子之间的距离增加, 溶液中接触离子对增加, 水分子之间氢键数目明显减少. 陆小华等^[7]研究了常温下 4 种浓度 NaCl 水溶液的微观结构, 发现浓度对离子近程水化作用影响不大, 浓溶液中存在接触离子对和桥接离子对. Bouazizi 等^[8-9]采用分子动力学模拟结合 X 射线衍射的方法研究了纯水和不同浓度 LiCl 水溶液, 结果显示随着浓度的增加, 溶液中氢键数目减少, 阳离子水合数减少, 同时接触离子对增加, 桥接离子对减少. Pusztai 等^[10]结合 X 射线衍射、分子动力学模拟和反向蒙特卡罗模拟等方法对 CsCl 水溶液的结构进行了研究, 发现阴离子和阳离子周围的水分子数目均随浓度增加而减少.

本文将海水近似等价为浓度 3.5% 的 NaCl 水溶液, 为了优化旋转电磁发生装置的工作参数, 选择合适的电子膜和反渗透膜, 采用分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟方法对质量分数分别为 3.5%、6.0%、12.0% 和 22.0% 的 NaCl 水溶液的微观结构和动力学性质进行了详细研究. 通过分析特征物理量对相关函数 (pair correlation function, PCF)、配位数 (running coordination number) 和均方位移 (mean square displacement, MSD), 总结出浓度对海水微观结构和动力学性质的影响规律.

1 模拟细节

模拟盒子的尺寸由 NaCl 水溶液的实验密度决定, 盒子中粒子总数为 512, 其中水分子和离子的数目分布如表 1 所示.

表 1 不同浓度的 NaCl 水溶液中水分子和离子的数目

质量分数/%	水分子	钠(氯)离子
3.5	500	6
6.0	492	10
12.0	472	20
22.0	436	38

水分子采用 SPC 刚性势能模型^[11], 分子间作用力是库仑相互作用与 Lennard-Jones 势能的加和, 后者的势能函数形式为

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

式中: σ_{ij} , ϵ_{ij} 由 Lorentz-Berthelot 规则^[12]确定, 水分子和离子的势能参数取值如表 2 所示. 模拟在

NVT 系统下进行, 使用 Nose 热浴法^[13] 保证体系温度恒定. 为了构造出一个准无穷大体积的海水体系, 使其可以更准确地体现宏观性质, 必须引入周期性边界条件. 势能截断采用球形截去法, 截断半径为 1/2 盒子的边长, 截断距离之外的粒子间相互作用能采用 Ewald 加和长程校正法^[14] 进行校正. 应用 SHAKE 算法^[15] 固定溶剂分子的几何构型, 数值积分采用五阶 Gear 预测-校正法^[16]. 时间步长为 0.2 fs, 模拟时间 500 ps. 为了保证模拟结果的可靠性, 在每种浓度条件下做 3 次平行模拟.

表 2 势能相互作用参数

原子	电荷	$\epsilon / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
O	-0.82	0.65
H	+0.41	0
Na ⁺	+1.0	0.69
Cl ⁻	-1.0	0.49

分析特征物理量离子(原子)的对相关函数、配位数和水分子的均方位移能够清晰地给出浓度变化对海水近似溶液微观结构和动力学性质的影响. 其中: N_j/V 为对相关函数 $g_{ij}(r)$ 表示一个目标原子 i 周围距离 r 处单位体积内 j 原子的平均原子数目. 如果 N_i 为系统内 i 种原子的总数目, 则 z_{ik} 为距离 i 种原子 r 处厚度为 Δr 的壳层内 k 种原子的数目, 那么 $g_{ij}(r)$ 定义为

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i \cdot N_j} \sum_k^{N_i} \frac{z_{kj} \left(r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right)}{4\pi r^2 \Delta r}. \quad (2)$$

对于同种原子, $N_j = N_i - 1$.

配位数 $n_{ij}(r)$, 描述了一个以目标原子 i 为中心, 半径为 r 的球体内 j 种原子的数目. 配位数的值可以通过对相关函数 $g_{ij}(r)$ 得到:

$$n_{ij}(r) = \sum_z \frac{N_j}{V} g_{ij}(z, \Delta r). \quad (3)$$

由水分子的均方位移 MSD 可以计算出其自扩散系数, 表征水分子的扩散能力.

2 结果与讨论

采用分子动力学模拟方法研究了不同浓度条件下 NaCl 水溶液的微观结构和动力学性质. 图 1 描述了不同浓度 NaCl 水溶液的对相关函数曲线 (为了能区分得更清楚, 曲线均沿 Y 轴平移), 相应的配位数如表 3 所示. $g_{O-O}(r)$ 曲线如图 1(a) 所示, 第 1 峰出现在 0.28 nm, 第 2 峰峰位 $r_{O-O} = 0.45$ nm, 出现距离正好是第 1 峰峰位的 $2\sqrt{6}/3$

倍,这是水分子四面体结构的典型反映,证明在 NaCl 水溶液中水分子之间存在着较强的氢键网络结构.随着浓度的增加,大量离子的出现破坏了原来相对稳定的氢键网络,两峰峰值均减小,水分子之间相互作用减弱; $n_{O-O}(r)$ 减小,氢键数目减少,水分子单体和二聚体出现的几率增加.

窄的第 1 峰峰位和峰值均不变;第 2 峰峰值减小,谷值增大,表示形成氢键的水分子之间相互作用减弱,即氢键的作用强度减弱; $n_{O-H}(r)$ 减小,形成氢键数目减少,溶液中的氢键网络结构逐渐模糊,海水的短程有序性降低.

图 1(c) 和图 1(d) 分别描述了 $g_{Na-O}(r)$ 和 $g_{Cl-O}(r)$ 曲线随离子浓度的变化趋势.二者相比较, $g_{Na-O}(r)$ 曲线具有更加明显的峰值和谷值,说明钠离子的水化圈划分得更加清晰,水化能力比氯离子更强.它们的第 1 峰峰位分别出现在 $r_{Na-O} = 0.23\text{ nm}$ 和 $r_{Cl-O} = 0.35\text{ nm}$ 附近.增加浓度使峰值减小,离子与水分子之间的相互作用减弱; n_{Na-O} 减小,钠离子水化圈内的水分子数目减少,故离子簇减小,短程有序性降低. n_{Cl-O} 变化不明显,原因归结为 $g_{Cl-O}(r)$ 的峰值虽减小但峰位右移,导致氯离子水化圈划分模糊.

$g_{Na-Cl}(r)$ 曲线如图 1(e) 所示,随着浓度的增加,峰值增大,离子间相互作用增强,同时削弱了离子 - 水分子、水分子 - 水分子之间的作用力; n_{Na-Cl} 增加,这是由于体系中离子数目增多,即氯离子(钠离子)周围出现钠离子(氯离子)的几率增加,所以接触离子对和桥接离子对均增加.

水分子的均方位移如图 2 所示,随着溶液质量分数由 3.5% 增加至 22.0%,MSD 呈明显下降态势,曲线斜率减小,即水分子的自扩散系数减小,运动能力下降,不利于海水淡化过程的进行.

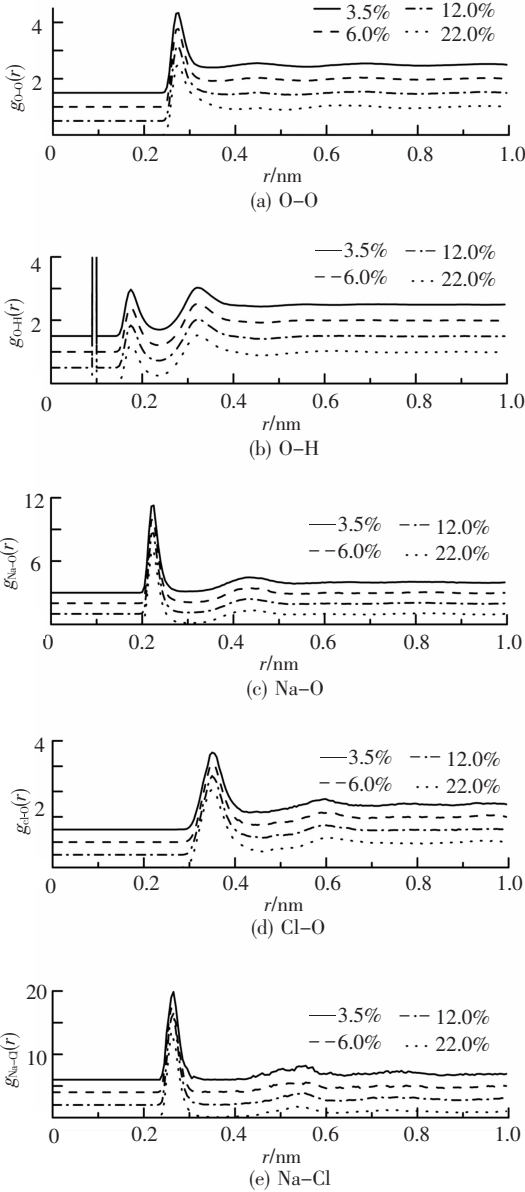


图 1 不同浓度 NaCl 水溶液的对相关函数曲线

表 3 不同浓度 Na-Cl 水溶液的配位数

质量分数/%	O-O	O-H	Na-O	Cl-O	Na-Cl
3.5	5.01	3.85	5.14	12.54	0.14
6.0	4.77	3.81	5.07	12.97	0.24
12.0	-	3.71	4.76	12.97	0.53
22.0	-	3.56	4.26	12.74	0.98

$g_{O-H}(r)$ 曲线如图 1(b) 所示,随着溶液浓度的增加,代表水分子内部氢氧共价键作用的尖而

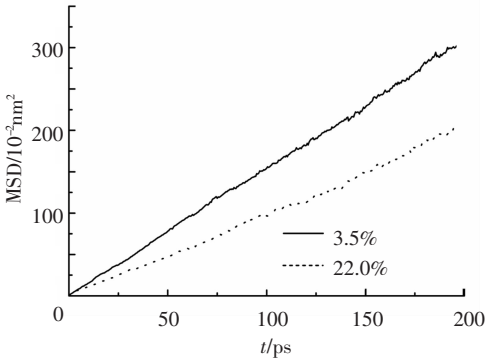


图 2 水分子均方位移

3 结 论

- 1) 随着海水浓度的增加,氯离子(钠离子)周围出现钠离子(氯离子)的几率增加,离子间相互作用增强,离子 - 水分子、水分子 - 水分子的相互作用均减弱,海水的短程有序性降低.
- 2) 接触离子对和桥接离子对均增加.
- 3) 溶液中氢键网络结构逐渐模糊,水分子的自扩散系数减小,不利于海水淡化的进行.

参考文献:

- [1] ZHANG L, XIE L, CHEN H L, *et al.* Progress and prospects of seawater desalination in China [J]. Desalination, 2005, 182(1/3): 13–18.
- [2] DAWOUD M A. The role of desalination in augmentation of water supply in GCC countries [J]. Desalination, 2005, 186(1/3): 187–198.
- [3] 艾钢, 吴建平, 朱忠信. 海水淡化技术的现状和发展 [J]. 净水技术, 2004, 23(3): 24–29.
- [4] KHAWAJI A D, KUTUBKHANAH I K, WIE J M. Advances in seawater desalination technologies [J]. Desalination, 2008, 221(1/3): 47–69.
- [5] 郭斌, 程树康, 杨世彦, 等. 海水淡化器: 中国, 200510010408.8 [P], 2006–05–10.
- [6] 张军. 盐田高浓度卤水蒸发的数学模型及动力学研究 [J]. 盐湖研究, 2000, 8(4): 19–28.
- [7] 周健, 陆小华, 王延儒, 等. 不同浓度下 NaCl 水溶液的分子动力学模拟 [J]. 化学学报, 2001, 59(12): 2070–2075.
- [8] BOUAZIZI S, NASR S. Local order in aqueous lithium chloride solutions as studied by X-ray scattering and molecular dynamics simulations [J]. J Mol Struct, 2007, 837(1/3): 206–213.
- [9] BOUAZIZI S, NASR S. Structural investigations of high concentrated aqueous LiCl solutions: X-ray scattering and MD simulations approach [J]. J Mol Struct, 2008, 875(1/3): 121–129.
- [10] MILE V, PUSZTAI L, DOMINGUEZ H, *et al.* Understanding the structure of aqueous cesium chloride solutions by combining diffraction experiments, molecular dynamics simulations, and reverse monte carlo modeling [J]. J Phys Chem B, 2009, 113(31): 10760–10769.
- [11] BERENDSEN H J C, GRIGEIRA J R, STRAATSMA T P. The missing term in effective pair potentials [J]. J Phys Chem, 1987, 91(24): 6269–6271.
- [12] HANSEN J P, MCDONALD I R. Theory of Simple Liquids [M]. London: Academic Press, 1976.
- [13] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods [J]. Mol Phys, 1984, 52(2): 255–268.
- [14] FELDERHOF B U. Fluctuation theorems for dielectrics with periodic boundary conditions [J]. Physica A, 1980, 101(1): 275–282.
- [15] RYCKAERT J P, CICCOTTI G, BERENDSEN H J C. Numerical integration of the Cartesian Equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes [J]. J Comput Phys, 1977, 23(3): 327–341.
- [16] MAKINEN M W, TROYER J M, WERFF H V D, *et al.* Dynamical structure of carboxypeptidase-a [J]. J Mol Biol, 1989, 207(1): 201–216.

(编辑 张 红)