

• 研究论文 •

1-1 型单组分盐溶液中荷电膜膜电位的研究

尚伟娟 王弘历 涂丛慧 丁 宁 王晓琳*

(清华大学化工系 北京 100084)

摘要 根据固定电荷模型和非线性最小二乘法, 研究膜体积电荷密度为定值和其大小随电解质主体溶液浓度呈指数变化的两种初始条件下, 五种纳滤膜(NTR 7450, ESNA 1, ESNA 1-LF, LES 90 和 UTC 60)在不同浓度的氯化钠和氯化钾溶液中的膜电位, 获得膜体积电荷密度与电解质主体溶液浓度的关系. 结果表明, 当体积电荷密度随浓度呈指数变化时, 拟合的膜电位与实验结果更接近, 得到的固定电荷密度更精确. 膜电位的大小与膜两侧电解质溶液浓度的比值相关. 在较高浓度时, 膜电位的值还与扩散系数相关; 其中阴阳离子的扩散系数之比大于 1.0 是膜电位反号的标志. 在中间浓度时, 膜电位随电解质主体溶液浓度近似呈线性变化.

关键词 固定电荷模型; 非线性最小二乘法; 荷电膜; 膜电位; 固定电荷密度

Membrane Potential of Charged Porous Membranes in Single 1-1 Electrolyte Solutions

Shang, Weijuan Wang, Hongli Tu, Conghui Ding, Ning Wang, Xiaolin*

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract According to the Teorell Meyer Sievers (TMS) model and the nonlinear least squares procedure, volumetric charge densities of five commercial nanofiltration membranes (NTR 7450, ESNA 1, ESNA 1-LF, LES 90 and UTC 60) can be obtained by measuring the membrane potentials (MP) of NaCl and KCl solutions across these membranes. The simulation was calculated under two kinds of initial conditions: a uniform and an exponential variation of volumetric charge density with the bulk electrolyte concentration. The results suggested that the exponential variation of volumetric charge density with the bulk electrolyte concentration is more favorable to describe the membrane potential and to evaluate the induced fixed charge density. MP was dependent on the concentration ratio of electrolyte solutions of each side. In the high concentration region, MP also relied on ionic diffusion coefficient, and its value would be reversed if the diffusion coefficient ratio of co-ion to counter-ion was larger than 1.0. While in the intermediate concentration region, MP as a function of electrolyte concentration was almost linear.

Keywords Teorell Meyer Sievers model; nonlinear least squares procedure; charged membrane; membrane potential; volumetric charge density

当荷电膜与溶液接触时, 膜活性层内的表界面基团发生解离或吸附而成为离子基团, 这使得膜的活性层带有“电荷”. 在静电作用下与膜面电荷同号的离子被排斥, 异号的离子则被吸引, 从而影响膜内离子的传递过

程. 由于电荷排斥作用, 荷电膜在透过通量、抗污染以及选择性方面具有中性膜所不具备的优势和特点^[1~3], 研究电性质对荷电膜有重要意义.

膜电位是预测膜表面带电性质, 进而表征膜的分离

* E-mail: xl-wang@tsinghua.edu.cn; Tel.: 010-62794741

Received June 24, 2008; revised September 25, 2008; accepted December 29, 2008.

国家 973 计划(No. 2009CB623404)资助项目.

性能的重要方法^[4,5]. 膜电位是指温度和压力恒定的条件下, 膜内净电流为零, 且膜两端压力差为零时, 膜与其两侧浓度不同的电解质溶液之间产生的电势差^[4,5]. Tiwari 等^[6]研究了一价离子(NaCl 和 KCl 溶液)透过 CA 膜和 Dowex-50 膜的电化学性质, 通过膜电位法推算出溶液透过通量、离子传递系数、固定电荷密度和膜两侧的表面电荷密度. 固定电荷密度和膜孔电导率随溶液浓度升高而升高. Beg 等^[7]对聚苯乙烯镍磷酸盐膜进行实验研究, 测定不同压力下不同电解质溶液(KCl, NaCl 和 LiCl)的膜电位, 计算膜电荷密度. 并用 TMS 模型和改进的 TMS 模型进行理论计算. 结果表明, 得出的理论预测的值和实验值相当吻合. Vandecasteele 等^[8]使用膜电位法、滴定法、流动电位法评价 NF 膜的带电性质, 并进行比较. 滴定法可以测定膜的离子交换容量, 区分膜荷电的正负性; 流动电位法可以得到膜表面的电荷密度, 并考察 pH 对膜带电性质的影响; 膜电位法可以用来评价膜体积电荷密度. 结果表明, 三种方法得到膜的电性大体相同, 膜电位法是评价膜荷电性最好的方法.

膜电位可通过实验测量得到, 也可运用空间电荷模型(SC 模型)或固定电荷模型(TMS 模型)计算获得. SC 模型是描述膜的分离性能、动电现象及电性质的精确模型. 在其应用于膜电位的研究方面, 由于没有较好的近似解析式来代替复杂的数值求解, 故主要工作是从理论角度进行计算预测^[9-13]. 对实验数据的拟合, 多采用有解析式、计算相对简单且计算结果与 SC 模型有较好一致性的 TMS 模型. 运用 TMS 模型研究膜电位方面, Kobatake 等^[4,14]首次用氧化型胶体膜实验验证该模型在计算 1-1 型电解质体系的膜电位方面的正确性. Nikonenko 等^[15]的研究表明, 当盐浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 用 TMS 模型计算得到的膜电位随浓度的变化与 Dammak 的实验结果有较好的一致性. 上述研究表明, 固定电荷密度为定值的初始条件下, TMS 模型可较好的描述荷电膜在 1-1 型电解质溶液的膜电位. 但是, 体积电荷密度有一定变化的初始条件下, TMS 模型对膜电位的研究还有待深入探讨.

文中根据固定电荷模型和非线性最小二乘法, 研究膜体积电荷密度为定值和其大小随电解质主体溶液浓度呈指数变化的两种初始条件下, 五种纳滤膜(NTR 7450, ESNA 1, ESNA 1-LF, LES 90 和 UTC 60)在不同浓度的 NaCl 和 KCl 溶液中的膜电位, 考察膜体积电荷密度与电解质主体溶液浓度的关系.

1 实验部分

实验装置参见文献^[16]. 膜位于膜器的中央, 其左右

两侧各循环浓度不同的电解质溶液, 膜两侧不施加压力. 每个料液槽的容积都远远大于膜器的体积, 以保证在比较长的时间内, 膜两侧溶液的浓度各自保持不变. 料液槽置于恒温槽中, 使整个体系温度恒定在 25°C . 膜两侧的溶液通过恒流泵进行循环. 实验中用到的恒温槽为美国 Cole Parmer 仪器公司 WX 12108 型数字式低温循环水浴器; 循环泵为上海沪西分析仪器厂 HL 2 型恒流泵; 电导率仪为上海精密科学仪器有限公司 DDS 307 电导率仪, 电极型号为 DJS1 C. 测量膜电位的是台湾 GOOD WILL 仪器有限公司提供的 GDM 8040 型数字万用表.

实验用膜为 UTC 60 (Toray), ESNAI (Hydranautics), ESNAI-LF (Hydranautics), LES 90 (Nitto Denko), NTR 7450 (Nitto Denko), 上述膜均为纳滤(NF)膜, 其中前四种分离层材质为酰胺类, 而 NTR 7450 为聚醚砜材质. 膜电位使用试剂为 NaCl 与 KCl, 研究浓度范围为 $1 \sim 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

2 理论部分

固定电荷模型最早由 Teorell, Meyer 和 Sievers 提出^[17,18], 又称为 Teorell-Meyer-Sievers (TMS)模型, 该模型认为膜是一个凝胶相, 其电荷分布均匀、贡献相同. 固定电荷模型由表示膜界面离子浓度分布的 Donnan 方程、膜内离子传递的 Nernst-Planck 方程及膜内外的电中性条件等基本方程式组成.

根据求解电中性条件下的 Donnan 方程以及 Lefebvre 等^[9]的研究, 对于 1-1 型电解质及负的荷电膜来说, 膜电位有如下的常用数学表达形式^[4,9,10],

$$\Delta\phi_{\text{TMS, 1:1}} = -\frac{R_g T}{F} \left[\ln \frac{\xi_f}{\xi_p} \frac{1 + \sqrt{1 + 4/\xi_f^2}}{1 + \sqrt{1 + 4/\xi_p^2}} - W \ln \left(\frac{\sqrt{1 + 4/\xi_p^2} + W}{\sqrt{1 + 4/\xi_f^2} + W} \right) \right] \quad (1)$$

$$\text{其中, } W = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}, \quad \xi_{f(p)} = \frac{|X_w|}{c_{f(p)}}$$

根据非线性最小二乘法对数据拟合时, 我们先对每一个浓度下所测得的膜电位进行拟合, 得到一组与浓度相对应 X_w 的值. 根据 X_w 随浓度的变化, 我们研究了 X_w 为定值和其大小随电解质主体溶液浓度呈指数变化的两种初始条件下, 五种纳滤膜(NTR 7450, ESNA 1, ESNA 1-LF, LES 90 和 UTC 60)在不同浓度的氯化钠和氯化钾溶液中的膜电位, 获得膜体积电荷密度与电解质主体溶液浓度的关系.

3 结果与讨论

3.1 膜电位及体积电荷密度随 KCl 溶液浓度的变化

图 1 中的 Δ 代表非线性最小二乘法对每一个 KCl 浓度下所测得的 NTR 7450 的膜电位进行拟合所得到一组与浓度相对应 X_w 的值. 该结果表明 X_w 随浓度有一定的变化. 为了考察浓度对 X_w 的影响, 我们研究膜体积电荷密度为定值($X_w=X_{\text{const}}$)和其大小随电解质主体溶液浓度呈指数变化($X_w=Ac^B+D$)的两种初始条件下, NTR 7450 在不同浓度的 KCl 溶液中的膜电位, 并获得两种初始条件下, 膜体积电荷密度与电解质主体溶液浓度的关系. 由图 1 可知, 当体积电荷密度随浓度呈指数变化时, 拟合的固定电荷密度与每个膜电位及对应的浓度所拟合的数据更接近, 拟合得到的膜电位也更为精确.

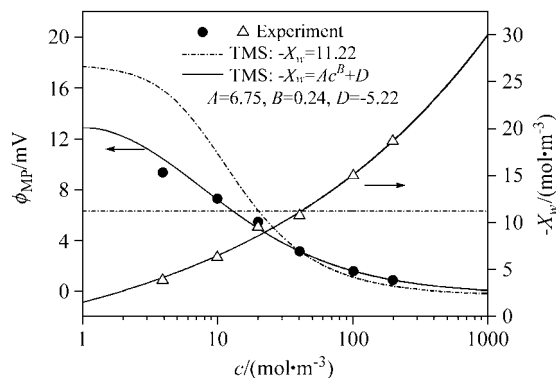


图 1 NTR 7450 的膜电位及体积电荷密度随 KCl 溶液浓度的变化关系图($c_f/c_p=2:1$)

Figure 1 Membrane potential and volumetric charge densities of NTE 7450 dependent on the concentration of KCl solutions ($c_f/c_p=2:1$)

图 2 是 ESNA1 及 LES90 两种纳滤膜的膜电位随 KCl 溶液浓度的变化关系图. 该图也表明, 对于 KCl 溶液, 膜

两侧浓度之比为 2:1 的情况, 基于 $X_w=Ac^B+D$ 的初始条件对实验数据的拟合效果良好, 且优于基于 $X_w=X_{\text{const}}$ 的初始条件的拟合效果. 两种体积电荷密度分布的初始条件下, 拟合所得到的这两种纳滤膜电解质溶液的体积电荷密度见表 1. 由表 1 的 A 和 B 的值可以看出, X_w 的绝对值均随电解质浓度的增加而增加. 对于 NTR 7450, ESNA 1 LF, LES 90 和 ESNA 1 四种膜, 两种初始条件所预测的 X 在 $1\sim1000\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 整个浓度区间上均为负. 对于 UTC 60, 基于 $X_w=Ac^B+D$ 的初始条件预测的膜的电性在低浓度时为负, 高浓度时为正, 这与其他方法表征的该膜的电性质相符; 而基于 $X_w=X_{\text{const}}$ 的初始条件预测的膜的电性却仅为负.

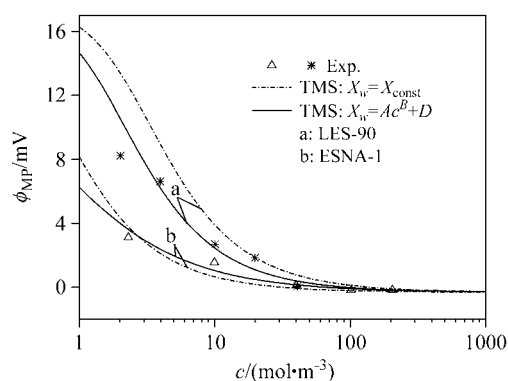


图 2 ESNA 1 及 LES 90 的膜电位随 KCl 溶液浓度的变化关系图($c_f/c_p=2:1$)

Figure 2 Membrane potential of ESNA 1 and LES 90 dependent on the concentration of KCl solutions ($c_f/c_p=2:1$)

3.2 不同溶液中膜电位的比较

图 3 展示了 ESNA 1-LF 在 NaCl 和 KCl 溶液中的膜电位随浓度变化关系. 在低浓度区, 对于同一种膜来说, KCl 和 NaCl 的 ζ_f 值大小相当, 此时两种电解质的膜电位

表 1 固定电荷变化的两种初始条件, 非线性最小二乘法拟合得到的 X_w

Table 1 X_w calculated under two kinds of initial conditions by the Teorell Meyer Sievers model and the nonlinear least squares procedure

Membrane	Electrolyte	$c_b:c_p$	$-X_w=X_{\text{const}}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	$-X_w=Ac^B+D$		
				A	B	D
NTR 7450	KCl	2:1	11.22	6.75	0.24	-5.20
ESNA 1 LF	KCl	2:1	7.40	6.98	0.02	-3.30
	NaCl	2:1	3.29	10.79	0.08	-7.64
LES 90	KCl	2:1	3.38	4.01	0.01	-1.86
ESNA 1	KCl	2:1	0.76	1.83	0.11	-1.28
		2:1	1.66	0.52	0.29	-0.94
UTC 60	KCl	4:1	1.11	0.14	0.62	-0.76
		8:1	1.64	1.25	0.04	-0.28

趋于同一值, 即 Donnan 电位. 在高浓度区, 由于 K^+ 扩散系数大于 Na^+ , 则 KCl 的 W 值大于 NaCl, 所以相同浓度下 KCl 的膜电位大于 NaCl. 当浓度趋于无穷大时, KCl 的膜电位趋于 0, NaCl 的膜电位趋于一个特定的负值. 这是浓度 c 趋于无穷大时, ζ 趋于无穷小, k_2 趋于无穷小, 1-1 型电解质的膜电位可由变换等式(1)表达为

$$\Delta\phi_{TMS, 1:1} = -\frac{R_g T}{F} \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \ln\left(\frac{c_p}{c_f}\right) \quad (2)$$

由于 K^+ 扩散系数与 Cl^- 的扩散系数相当, W 近似为 0, 故浓度无穷大时膜电位趋于 0. 而 Na^+ 扩散系数小于 Cl^- 的扩散系数, W 小于 0, 此时膜电位趋于一个特定的负值. 等式(2)表明阴阳离子的扩散系数之比与 1.0 的大小关系, 是膜电位能否反号的标志.

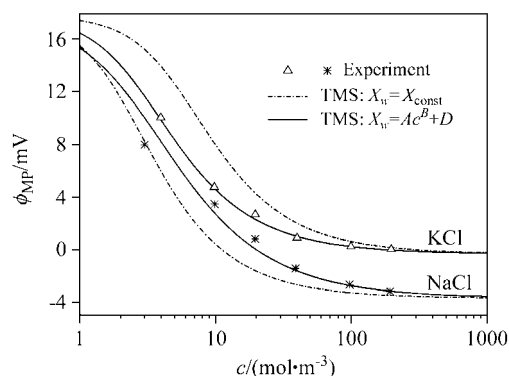


图3 ESNA 1-LF 的膜电位随 KCl 和 NaCl 溶液浓度的变化关系图($c_f/c_p=2:1$)

Figure 3 Membrane potential of ESNA 1-LF dependent on the concentration of KCl and NaCl solutions ($c_f/c_p=2:1$)

3.3 KCl 溶液中膜电位与浓度的关系

图 4 是不同浓度比 KCl 溶液中 UTC 60 的膜电位随浓度变化的关系图. 如图 4 所示, 对于 UTC 60 膜, KCl 溶液中, 膜两侧浓度比分别为 2:1, 4:1 和 8:1 的情况, 两种初始条件下均能和实验数据很好的吻合, 且随着浓度比的增高, 膜的电荷密度增大, 支撑层对膜电位的影响减小, 这也和实际情况相符合. 另外, NaCl 的实验结果与 KCl 相似.

4 结论

文中利用固定电荷模型和非线性最小二乘法, 对 NaCl 和 KCl 溶液透过荷电膜的膜电位进行拟合, 比较膜体积电荷密度为定值和其大小随电解质主体溶液浓度呈指数变化的两种初始条件下, 五种纳滤膜(NTR 7450, ESNA 1, ESNA 1-LF, LES 90 和 UTC 60)的膜体积电荷密度与电解质主体溶液浓度的关系. 结果表明, 膜

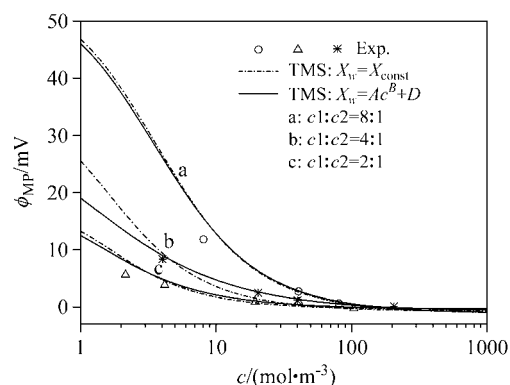


图4 不同浓度比 KCl 溶液中 UTC 60 的膜电位随浓度变化的关系图($c_f/c_p=2:1$)

Figure 4 Membrane potential of UTC 60 dependent on the concentration of KCl solutions ($c_f/c_p=2:1; 4:1; 8:1$)

电位的大小与膜两侧电解质溶液浓度的比值相关. 在较高浓度时, 膜电位的值还与扩散系数相关; 其中阴阳离子的扩散系数之比大于 1.0 是膜电位反号的标志. 将膜体积电荷密度变化的两种初始条件的预测结果相比较, 发现当体积电荷密度随浓度呈指数变化时, 拟合的膜电位与实验结果更接近, 得到的固定电荷密度更精确.

References

- Higa, M.; Tanioka, A.; Miyasaka, K. *J. Membr. Sci.* **1991**, *64*, 255.
- Kimura, Y.; Lin, H. J.; Iijima, T. *J. Membr. Sci.* **1984**, *18*, 285.
- Saki, H.; Iiyama, S.; Toko, K. *Sens. Actuators B* **2000**, *66*, 251.
- Kobatake, Y.; Takeguchi, N.; Toyoshima, Y.; Fujita, H. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*(11), 3981.
- Morrison, F. A., Jr.; Osterle, J. F. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*(6), 2111.
- Singh, K.; Tiwari, A. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 241.
- Beg, M. N.; Matin, M. A. *J. Membr. Sci.* **2002**, *196*, 95.
- Schaep, J.; Vandecasteele, C. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188*, 129.
- Lefebvre, X.; Palmeri, J.; David, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16811.
- Gross, R. J.; Osterle, J. F. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*(1), 228.
- Sasidhar, V.; Ruckenstein, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*(2), 332.
- Chritoforou, C. C.; Wetermann Clark, G. B.; Anderson, J. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *106*(1), 1.
- Labbez, C.; Fievet, P.; Szymczyk, A.; Aoubiza, B.; Vidonne, A.; Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **2001**, *184*, 79.
- Toyoshima, Y.; Kobatake, Y.; Fujita, H. *Trans. Faraday*

- Soc.* **1967**, 63, 2814.
- 15 Nikonenko, V. V.; Lebedev, K. A.; Zabolotsky, V. I.; Dammak, L.; Larchet, C.; Auclair, B. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33(7), 1057.
- 16 Ding, N.; Wang, X. L.; Wang, J. *Desalination* **2006**, 192, 18.
- 17 Teorell, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1935**, 21(15), 152.
- 18 Sievers, K. H.; Sievers, J. F. *Helv. Chim. Acta* **1936**, 19(1), 649.

(A0806243 Cheng, F.; Zheng, G.)