

芳香聚酰胺纳滤膜在电解质溶液中的动电现象

邱运仁, 曾珍花, 缪 畅, 武宝新, 傅俊天, 姚 慎

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究芳香聚酰胺纳滤膜在不同电解质溶液中的流动电位, 考察膜两侧压差、电解质浓度、离子价态及溶液 pH 值对流动电位的影响, 用 Helmholtz-Schmolukovski 方程与 Gouy-Chapmann 方程计算膜表面的 Zeta 电位与电荷密度。结果表明: 芳香聚酰胺膜表面荷负电荷; 流动电位和 Zeta 电位绝对值均随电解质浓度的增大而减小; 溶液 pH 值对流动电位和 Zeta 电位的影响较大; 当电解质溶液浓度相同时, 芳香聚酰胺膜的流动电位和 Zeta 电位的绝对值在二价阳离子电解质溶液中比一价阳离子的电解质溶液中均要小, 但前者中的等电位点的 pH 值略大。

关键词: 芳香聚酰胺膜; 流动电位; Zeta 电位; 动电现象

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

Electrokinetic phenomena of aromatic polyamide nanofiltration membrane in electrolyte solutions

QIU Yun-ren, ZENG Zhen-hua, MIAO Chang, WU Bao-xin, FU Jun-tian, YAO Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The streaming potential of aromatic polyamide (APA) nanofiltration membrane was investigated in different kinds of electrolyte solutions, the effects of trans-membrane pressure, electrolyte concentration, ion valence and pH value of solution on the streaming potential of the membrane were investigated. The Zeta potential and the surface charge density of the membrane were calculated according to Helmholtz-Schmolukovski and Gouy-Chapmann equations. The results show that the aromatic polyamide membrane is negatively charged, the absolute values of the streaming and Zeta potentials decrease with increasing solute concentration under the same pressure, the pH value of electrolyte solution has great effects on the streaming and Zeta potentials of the membrane surface. Both the absolute values of the streaming potential and Zeta potential of APA membrane in the electrolyte solution with bivalence cation are smaller than those with monovalence cation, but the pH value of IEP of the former is a little greater than that of the later.

Key words: aromatic polyamide membrane; streaming potential; Zeta potential; electrokinetic phenomena

常规的膜过滤分离过程是基于一种物理筛分的原理, 如果将一些常见的不带电有机膜材料进行化学改性, 导入正电荷的基团(如季铵基)或者荷负电基团(如磺酸基团), 再用此改性的材料进行制膜, 就可得到内、外表面负载不同电荷的膜^[1-2]。这种荷电膜除了具有物理筛分作用外, 还存在静电吸附和排斥作用, 从而使孔径较大的膜可能截留直径较小的带电粒子或分离相对分子质量相近而荷电性不同的组分^[3-4]。另外, 由于

引入荷电基团, 膜的亲水性得到改善, 可增加膜的透水量。对荷电膜表征除了用一般的截留率和通量等参数外, 对其动电性能相关参数(如流动电位等)的表征同样具有重要意义。流动电位不仅可以反映出膜表面的电荷性质, 还可以计算出膜表面 Zeta 电位和表面电荷密度^[5]。流动电位是一种定量反映高分子膜的表面特性和流动特性的重要参数, 因此, 对膜过程流动电位的研究激起越来越多研究者的兴趣^[5-12], 其中包括

对有机膜如聚乙烯、聚丙烯腈膜^[6]、聚砜膜^[7-9]、聚醚砜膜^[9-10]以及无机陶瓷膜^[11-12]的动电现象研究。但目前尚没有对芳香聚酰胺膜动电现象研究的有关报道。

芳香聚酰胺因其大分子主链中存在苯环, 所以具有良好的耐压密性、热稳定性和力学性能, 被广泛用作高温过滤袋、耐高温防护服、阻燃纺织装饰材料以及耐高温电器绝缘材料等, 由于其富含聚酰基团, 同时也具有较好的亲水性, 所以被广泛用作纳滤和反渗透膜材^[13-16]。虽然芳香聚酰胺膜的应用比较广泛, 但对它的研究多集中于其制备和应用, 对其膜过程中的动电现象的研究尚未见报道。本文作者研究芳香聚酰胺纳滤膜在不同种类和价态的电解质溶液中的动电现象, 对芳香聚酰胺纳滤膜在处理电解质溶液的应用方面具有重要意义。

1 实验

1.1 实验装置与材料

芳香聚酰胺(APA)卷式纳滤膜组件, 2521 型, 膜面积 1.1 m^2 , Applied Membranes INC, USA; NaCl、KCl、 CuCl_2 、 CuSO_4 、NaOH、盐酸、EDTA, 均为分析纯。752 s 型紫外可见分光光度计, 上海棱光技术有限公司生产; Mettler Toledo 320-S 酸度计, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产; DDS-IIA 型电导仪, 成都贝斯达仪器有限公司生产; Ag/AgCl 参比电极, RE-IC, 上海精密仪器有限公司生产; 高电阻伏特表, PF66M, 深圳市科赛尔电子有限公司生产。实验装置流程示意图如图 1 所示。

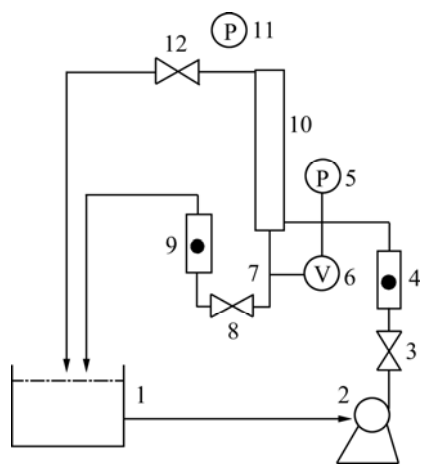


图 1 实验装置流程图示意图

Fig.1 Schematic diagram experimental flow chart: 1—Thermostated liquid container; 2—Pump; 3, 8, 12—Valve; 4, 9—Flow meter; 5, 11—Pressure gauge; 6—Digital voltmeter; 7—Ag/AgCl electrodes; 10—Membrane module

1.2 流动电位的测定

实验温度恒定在 25°C , 用一对 Ag/AgCl 电极分别置于紧挨膜组件两侧的截留液和渗透液中, 然后分别连接高电阻伏特表的两极, 测定膜两侧的流动电位值。

2 流动电位基本理论

在压力差 Δp 的作用下, 当电解质溶液通过多孔膜时, 膜孔两端产生电位差 ΔE , 膜体积通量 J 和由此产生的电流 I 可表示如下^[10]:

$$J = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta E \quad (1)$$

$$I = L_{21}\Delta p + L_{22}\Delta E \quad (2)$$

式中: L_{11} 、 L_{12} 、 L_{21} 和 L_{22} 为耦合系数; I 、 Δp 和 ΔE 可以方便地通过实验测定。将流动电位 φ 定义为电流 I 为零时电位差随压力表变化的斜率, 可表示为

$$\varphi = \left(\frac{\Delta E}{\Delta P} \right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (3)$$

当膜孔被认为是荷电毛细管时, 采用实验获得的流动电位数据, 通过 Helmholtz-Schmolukovski 方程计算表观 ζ 电位:

$$\varphi = \frac{d(\Delta E)}{d(\Delta P)} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu k} \quad (4)$$

式中: ζ 为表观 Zeta 电位; ε_0 和 ε_r 分别表示真空介电常数和相对介电常数; μ 为溶液粘度; k 为电解质溶液电导率。在计算出 ζ 电位后, 根据 Gouy-Chapmann 方程确定膜表面附近剪切面上的电荷密度 σ :

$$\sigma = \frac{\zeta}{|\zeta|} (2c\varepsilon RT)^{\frac{1}{2}} \times \left[\varphi_+ \exp\left(-\frac{z_+ F \zeta}{RT}\right) + \varphi_- \exp\left(-\frac{z_- F \zeta}{RT}\right) - \varphi_+ - \varphi_- \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中: c 是电解质溶液摩尔浓度; ε 是电解质溶液介电常数, 等于 $\varepsilon_r \varepsilon_0$; φ_+ 和 φ_- 是组成电解质的正负离子化学计量系数; z_+ 和 z_- 是正负离子价态; R 和 F 分别为气体摩尔常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 和 Faraday 常数 (96487 C/mol); T 为热力学温度, K。

3 结果与分析

3.1 膜两侧电位差 ΔE 与压差 Δp 的关系

实验测定了一价离子电解质溶液 (NaCl、KCl)、二价离子电解质溶液 (CuCl_2 和 CuSO_4) 中膜两侧压差

Δp 对膜两侧电位差 ΔE 的影响, 其结果如图 2 所示。由图 2 可看出, 当电解质溶液浓度一定时, 膜两侧压差 Δp 越大, 电位差 ΔE 也越大, ΔE 与 Δp 基本呈线性关系, 其斜率 ϕ 即流动电位为一定值。浓度较低时电位差随压差变化较快; 在一定压差下, 电解质溶液浓度在 0.5~10 mmol/L 范围内, 随着溶液浓度的升高, 电位差绝对值逐渐减小。这是因为随着溶液电解质浓度的增大, 膜表面扩散层的厚度变薄, 更多的与膜表面离子符号相反的离子进入溶剂化层, 使得扩散层中反离子的数量减小, 从而中和了膜表面的部分负电荷, 使得膜两侧的电位差绝对值降低。

3.2 膜表面流动电位和 Zeta 电位

根据膜两侧电位差 ΔE 与压差 Δp 的关系, 根据 Helmholtz-Schmolukovski 方程(4)可求得芳香聚酰胺纳滤膜在不同电解质浓度下的流动电位和 Zeta 电位, 其结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 对一定的电解质溶液, 流动电位绝对值和 Zeta 电位绝对值都随着电解质浓度的增加而减小, 且 Zeta 电位为负, 说明 APA 膜

表面荷负电荷; 对 NaCl 和 KCl 溶液, 膜的流动电位相近, 这是因为 NaCl 和 KCl 溶液具有相近的电导率和迁移速率; 对 CuCl_2 与 CuSO_4 溶液, 电解质溶液浓度相同时, 流动电位相近, 在 0.5~2 mmol/L 浓度范围内, 流动电位值随浓度的变化较大; 当大于 2 mmol/L 时, 流动电位值随浓度的变化较小。同样电解质浓度下, 具有二价阳离子的溶液相比一价阳离子的溶液, 膜的流动电位和 Zeta 绝对值要小, 这是因为高价阳离子具有更强的电中和能力, 从而中和更多的膜表面负电荷。对于具有相同 Cu^{2+} 浓度的 CuCl_2 与 CuSO_4 溶液, 膜在此两种电解质溶液中的流动电位相差不大, 但在 CuCl_2 溶液中的 Zeta 电位绝对值略小, 这可能是因为 SO_4^{2-} 相比 Cl^- 具有较大负电荷, 较难靠近荷负电的 APA 膜表面所致。

3.3 膜表面电荷密度

根据计算得到的一定电解质浓度下芳香聚酰胺膜表面的 Zeta 电位, 结合 Gouy-Chapmann 方程(5)可以进而计算出表面电荷密度 ρ , 结果如图 4 所示。

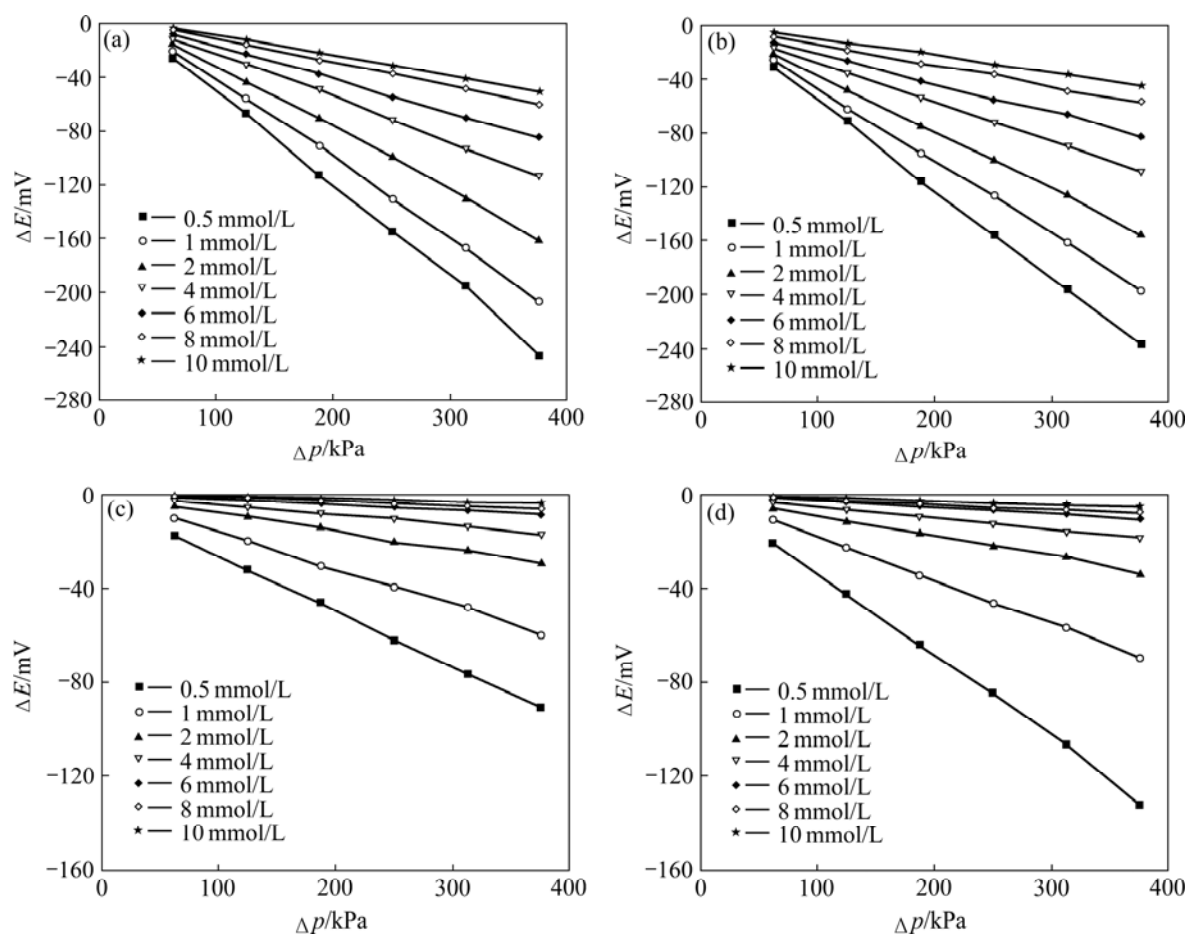


图 2 电解质溶液浓度不同时 APA 膜过滤电解质溶液 ΔE 与 Δp 的关系

Fig.2 Relationship between potential difference(ΔE) and pressure difference (Δp) of APA membrane in filtration of electrolyte solutions with different concentrations: (a) NaCl; (b) KCl; (c) CuCl_2 ; (d) CuSO_4

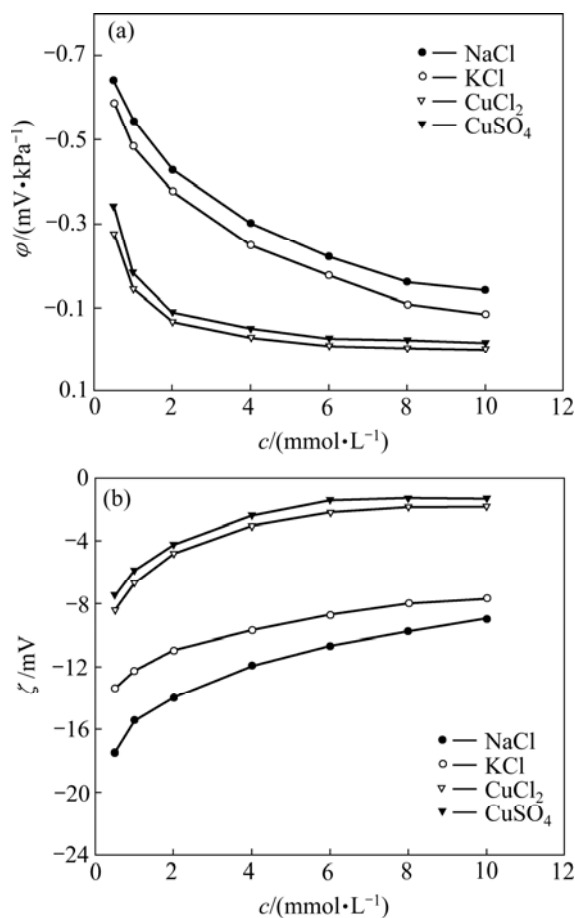


图 3 离子强度和价态对流动电位和 Zeta 电位的影响

Fig.3 Effect of electrolyte concentration and valence on streaming potential(a) and Zeta potential(b)

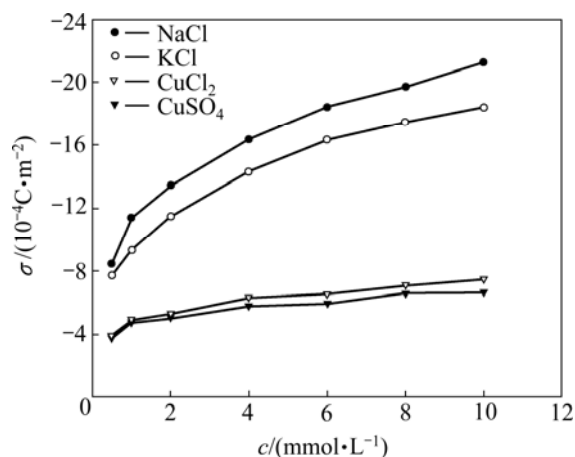


图 4 膜面电荷密度随电解质溶液浓度的变化

Fig.4 Change of surface charge density with electrolyte concentration

由图 4 可知,膜表面电荷密度随着电解质浓度的增加而增加,且浓度越高,电荷密度增加幅度越小,这与 CANVACO 等^[18]的实验规律一致。对于 NaCl 和

KCl 溶液体系来说,表面电荷密度比较接近。而正二价盐 CuCl_2 和 CuSO_4 , 表面电荷密度比较接近。同样电解质溶液浓度相同时,二价离子电解质溶液 CuCl_2 和 CuSO_4 比一价电解质 NaCl 和 KCl 具有较低的表面电荷密度,这是因为二价阳离子比一价阳离子对荷负电的膜表面具有更强的中和作用。

3.4 溶液 pH 值对流动电位和 Zeta 电位的影响

图 5 所示为用 2 mmol/L 的 NaCl 和 CuCl_2 溶液的流动电位随 pH 值的变化情况。由图 5 可看出,对 2 mmol/L 的 NaCl 溶液,流动电位为 0 对应的 pH 值约为 3.8,即膜的等电点约为 3.8,而对 2 mmol/L 的 CuCl_2 溶液,流动电位为 0 对应的 pH 值约为 4.2,即膜的等电点约为 4.2。在同样摩尔浓度下,对具有二价阳离子的 CuCl_2 溶液,相比一价阳离子的 NaCl 溶液,芳香聚酰胺纳滤膜的流动电位要小,但等电点 pH 值略大。当 pH 值低于等电点时,膜带正电,流动电位随 pH 值的下降有升高趋势;当 pH 高于等电点时,膜带负电,流动电位绝对值随 pH 值的增大而增大。流动电位在 pH 值较低时随 pH 值变化较快,当 pH 值增大至一定

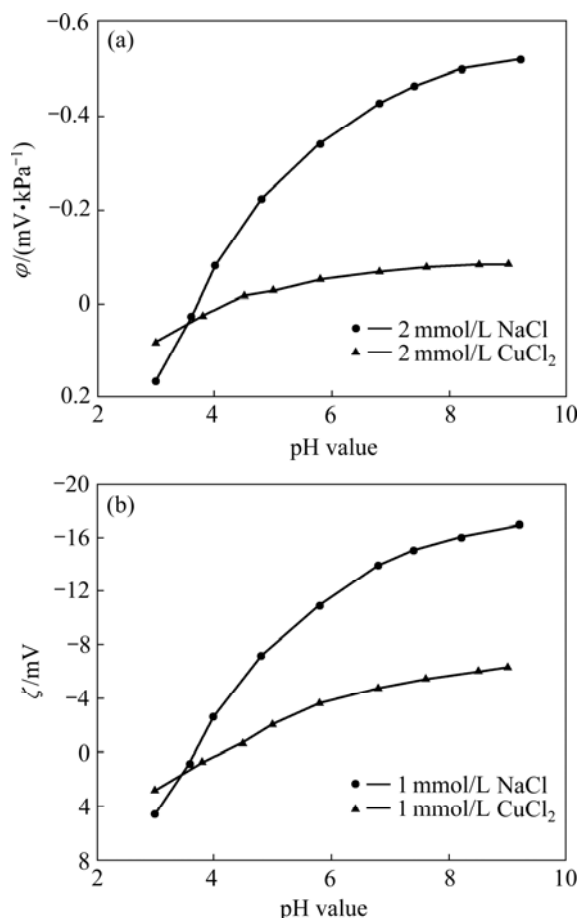


图 5 溶液 pH 值对流动电位与 Zeta 电位的影响

Fig.5 Effect of pH value of solution on streaming potential and Zeta potential: (a) Streaming potential; (b) Zeta potential

值后曲线趋于水平,这与 PONTIÉ 等^[10]和 CANVACO 等^[17]的实验规律相似。

4 结论

1) 在同一种类电解质溶液中,流动电位绝对值和 Zeta 电位绝对值均随电解质浓度的增大而减小。

2) 相同浓度的 NaCl 和 KCl 溶液中膜的流动电位相近,说明同样价态的阳离子对流动电位的影响不大;相同浓度的 CuCl₂ 和 CuSO₄ 溶液中膜的流动电位较为接近,说明阴离子价态对流动电位的影响较小。

3) 当电解质溶液浓度相同时,CuCl₂ 溶液中膜的流动电位绝对值小于 NaCl 溶液中膜的流动电位绝对值,说明阳离子价态对流动电位的影响较大,与一价离子电解质溶液相比,二价离子电解质溶液的流动电位绝对值要小。

4) 溶液 pH 值对流动电位和 Zeta 电位影响较大,当溶液 pH 值大于等电点时,流动电位绝对值和 Zeta 电位绝对值随溶液 pH 值的增加而增加。当电解质溶液浓度相同时,对二价离子 CuCl₂ 溶液,相比一价离子 NaCl 溶液,芳香聚酰胺纳滤膜的等电点 pH 值略大。

5) 芳香聚酰胺膜表面荷负电荷,在一定浓度范围内,膜表面电荷密度随着电解质溶液浓度的增加而增加。

REFERENCES

- [1] WANG Meng, WU Li-Guang, MO Jian-xiong. The preparation and characterization of novel charged polyacrylonitrile/PES-C blend membranes used for ultrafiltration[J]. J Memb Sci, 2006, 274(1/2): 200–208.
- [2] KAVITSKAYA A A. Separation characteristics of charged ultrafiltration membranes modified with the anionic surfactant[J]. Desalination, 2005, 184(1/3): 409–414.
- [3] MULDER M. Basic principles of membrane technology (2nd ed)[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [4] MATSUYAMA H, TAMURA T, KITAMURA Y. Permeability of ionic solutes in a polyamphoteric membrane[J]. Sep Purif Technol, 1999, 16(2): 181–187.
- [5] WANG Zhi, ZHAO Yuan-yuan, YE Nan, WANG Ji-xiao, ZHAO Zhi-ping, WANG Shi-chang. Evaluation of four measurement operation modes of streaming potential for microfiltration and ultrafiltration membranes[J]. Chin J Chem Eng, 2006, 14(4): 456–463.
- [6] 王 建, 王晓琳. 流动电位法研究聚烯烃微孔膜在电解质溶液中的动电现象[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(4): 372–376.
- [7] WANG Jian, WANG Xiao-lin. Electrokinetic phenomena of polyolefin microporous membrane solutions studied by using the streaming potential method[J]. J Chem Eng of Chinese Univ, 2003, 17(4): 372–376.
- [7] ZENG Jian-xian, YE Hong-qi, LIU Hui. Characterization of a hollow-fiber ultrafiltration membrane and control of cleaning procedures by a streaming potential method[J]. Desalination, 2006, 195(1/3): 226–234.
- [8] BENAVENTEA J, JONSSON G. Electrokinetic characterization of a microporous non-commercial polysulfone membrane: phenomenological coefficients and transport parameters[J]. Coll Surf A: Physicochem Eng Asp, 1998, 140(1/3): 339–346.
- [9] LAWRENCE N D, PERERA J M, IYER M, HICKEY M W, STEVENS G W. The use of streaming potential measurements to study the fouling and cleaning of ultrafiltration membranes[J]. Sep Purif Technol, 2006, 48(2): 106–112.
- [10] PONTIÉ M, DURAND-BOURLIER L, LEMORDANT D, LAINE J M. Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method[J]. Sep Purif Technol, 1998, 14(1/3): 1–11.
- [11] RICQ L, PIERRE A, REGGIANI J C, PAGETTI J, FOISSY A. Use of electrophoretic mobility and streaming potential measurements to characterize electrokinetic properties of ultrafiltration and microfiltration membranes[J]. Colloids Surf A: Phys Eng, 1998, 138(7): 301–308.
- [12] ZHAO Yi-jian, XING Wei-hong, XU Nan-ping, WONG Fook-sin. Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes[J]. Sep Purif Technol, 2005, 42(2): 117–121.
- [13] 向红兵, 胡祖明, 陈 蕾. 芳香族聚酰胺纤维改性技术进展[J]. 高分子通报, 2008, (9): 47–54.
- XIANG Hong-bing, HU Zu-ming, CHEN Lei. Progress in the modification of PMIA and PPTA fibers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008, (9): 47–54.
- [14] KANG Guo-dong, GAO Cong-jie, CHEN Wei-dong, JIE Xing-ming, CAO Yi-ming, YUAN Quan. Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane[J]. J Memb Sci, 2007, 300(1/2): 165–171.
- [15] DUTTA D, BHATTACHARYYA A, GANGULY B N. Microstructural study of aromatic polyamide membrane material[J]. J Memb Sci, 2003, 224(1/2): 127–135.
- [16] MATTIAS N, GUN T, KARIN O. Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes[J]. Sep Purif Technol, 2008, 62(3): 717–726.
- [17] MORÃO A I C, ALVES A M B, AFONSO M D. Concentration of clavulanic acid broths: Influence of the membrane surface charge density on NF operation[J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2): 417–428.

(编辑 李艳红)