

荷电镶嵌膜 Donnan 平衡理论模型的研究

范国栋, 贺青春, 刘金盾, 张浩勤, 万亚珍

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要 推导了荷电镶嵌膜单盐溶液和混合盐溶液的 Donnan 平衡模型, 指出荷电镶嵌膜对无机电解质具有较低的截留率, 可实现电解质与低分子有机物的有效分离. 对于理想的荷电镶嵌膜, 电解质能自由地通过, 在混合盐体系中, 离子的分配系数有可能大于 1, 导致离子的负截留率. Donnan 平衡模型可定性地预测电解质的截留率关系, 并由截留率关系判断膜的正、负电荷性.

关键词: 荷电镶嵌膜; Donnan 平衡; 浓度分布

中图分类号: TQ 028.8 文献标识码: A

荷电镶嵌膜是由一系列规则排列的阴离子和阳离子交换基团组成. 当电解质通过膜时, 阴、阳离子分别通过各自交换单元. 由于该膜可同时传递阳离子和阴离子, 膜本身对离子的 Donnan 排斥基本上保持很低的水平. 因此, 该膜十分有利于电解质的传递; 同时, 对于不带电的有机物来讲, 则很难渗透过膜^[1]. 荷电镶嵌膜的这一特征, 即有效地传递电解质而截留低分子量的非电解质, 正是生化、食品、制药和工业有机物脱盐净化所需要的. Kedem 和 Katchalsky^[2]曾创立了水及电解质在膜中的传递机理, 但对于荷电镶嵌膜的 Donnan 平衡分布模型, 却鲜见报道.

1 单盐溶液离子浓度的 Donnan 分布

荷电镶嵌膜含有一系列规则排列的阴离子和阳离子交换基团, 当电解质通过镶嵌膜时, 阴、阳离子分别通过各自的交换单元. 通过每一种离子交换单元的离子浓度的不同产生了电动势, 如图 1 所示, a 、 b 分别表示阴离子和阳离子交换基团; A 表示阳离子, B 表示阴离子; N 表示中性基团; R_a 、 R_b 分别表示阴离子和阳离子交换基团电阻; R_1 、 R_2 分别为原料液和渗透液电阻; $\Delta\psi_a$ 、 $\Delta\psi_b$ 为离子分别通过阴离子和阳离子交换基团产生的电动势.

假设溶液为含有强电解质(AB)的单组分溶液, 并假定镶嵌膜带有负电荷 X^m_- 及正电荷 X^m_+ , 则在膜和溶液间的平衡状况如图 2 所示.

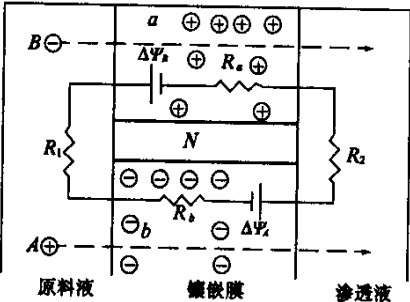


图 1 荷电镶嵌膜离子传递原理图
Fig. 1 Principle of ion transport through a charge - mosaic membrane

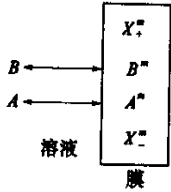


图 2 单盐溶液的平衡示意图
Fig. 2 Schematic drawing of the distribution of single salt solution

离子在膜中及溶液中的分布可通过其电化学势来计算^[3]. 在等温等压下, 电化学势为

$$\eta_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i + Z_i F \Psi, \quad (1)$$

在膜内, 该离子的电化学势可表示为

$$\eta_i = \mu_i^{0,m} + RT \ln \alpha_i^m + Z_i F \Psi. \quad (2)$$

式中: η_i 为离子的电化学势, J/mol; μ_i^0 为离子的标准态化学位, J/mol; R 为气体常数, J/(mol·K); T 为温度, K; Z 为离子的化合价数; F 为法拉第常数, A·s/mol; Ψ 为电势, V; α 为溶质活度. 上标

m 指膜相,下标 i 表示组分 i 。

需要说明的是,式(1)和式(2)并没有考虑溶液与膜相间的压力差。如果膜的膨胀非常小,这一假设是可行的。当离子在溶液与膜中的电化学势达平衡时,有

$$\eta_i = \eta_i^m, \quad (3)$$

考虑到溶液中的阴离子 B 和阳离子 A 分别通过各自交换单元,因此可分别计算其电动势。由方程(1)(2)(3)可得

对于阳离子 A ,

$$\Delta \Psi_A = \Psi_A^m - \Psi_A = \frac{RT}{Z_A F} \ln \frac{\alpha_A}{\alpha_A^m} + \frac{\mu_A^0 - \mu_A^{0,m}}{Z_A F}; \quad (4)$$

对于阴离子 B ,

$$\Delta \Psi_B = \Psi_B^m - \Psi_B = \frac{RT}{Z_B F} \ln \frac{\alpha_B}{\alpha_B^m} + \frac{\mu_B^0 - \mu_B^{0,m}}{Z_B F}. \quad (5)$$

设膜中阴、阳离子交换基团具有高选择性^[4],即阴离子只通过阴离子交换单元,阳离子只通过阳离子交换单元,且膜中全电流为0,见图1。则

$$\Delta \Psi_A = -\Delta \Psi_B. \quad (6)$$

不难推出:

$$\left(\frac{\alpha_B}{\alpha_B^m}\right)^{\frac{1}{Z_B}} = \exp\left(\frac{\mu_A^0 - \mu_A^{0,m}}{Z_A RT} + \frac{\mu_B^0 - \mu_B^{0,m}}{Z_B RT}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_A}{\alpha_A^m}\right)^{\frac{1}{Z_A}}, \quad (7)$$

令 $\beta_i = \exp\left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0,m}}{Z_i RT}\right)$,并在式(7)中代入 $\alpha_i = \gamma_i C_i$,则有

$$\frac{\gamma_B^m C_B^m}{\gamma_B C_B} = (\beta_A \beta_B)^{Z_B} \cdot \left(\frac{\gamma_A C_A}{\gamma_A^m C_A^m}\right)^{\frac{Z_B}{Z_A}}, \quad (8)$$

式中: C_A, C_B, C_A^m, C_B^m 分别为 A, B 在主体溶液和膜相中的浓度; γ_i 为活度系数。

在溶液和膜中的电中性条件为

$$|Z_A| C_A = |Z_B| C_B; \quad (9)$$

$$|Z_A| C_A^m + |Z_X^+| C_{X^+}^m = |Z_B| C_B^m + |Z_X^-| C_{X^-}^m. \quad (10)$$

式中: $C_{X^+}^m, C_{X^-}^m$ 分别为膜中固定正、负基团的电荷浓度; Z_X^+, Z_X^- 为膜中带电基团的化合价。

由方程(7)~(10)可得知,离子 B 在溶液与膜之间的分布可表示为固定膜电荷浓度的函数:

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^m} \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_A^m}\right)^{Z_B/|Z_A|} \cdot (\beta_A \beta_B)^{Z_B} \cdot$$

$$\left(\frac{|Z_B| C_B}{|Z_B| C_B^m + |Z_X^-| C_{X^-}^m - |Z_X^+| C_{X^+}^m}\right)^{Z_B/|Z_A|}, \quad (11)$$

若定义离子 B 的分配系数为 $K = C_B^m/C_B$,式(11)即为单盐溶液在荷电镶嵌膜中组分 B 的分配系数关系式。 K 越大,说明离子越容易透过膜,

其截留率 $R = 1 - C_F/C_P$ 也将越低。其中 C_F, C_P 分别指原料液和透过液的浓度。

2 混合盐溶液离子浓度的 Donnan 分布

当电解质为混合物时,Donnan 平衡理论有关离子浓度分布的描述就更为复杂,然而我们可假设在电解质 AB 中加入含有同种阳离子 A 的高分子溶液(AR)来简化模型。假定高分子 R 基本上被膜所截留,如图3所示。

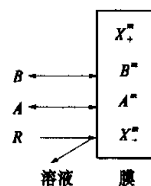


图3 混合盐溶液的平衡示意图

Fig.3 Schematic drawing of the distribution of a salt mixture

此时,离子 A, B 在膜和溶液中的化学势与单盐溶液时的描述基本相同,而方程(9)则需改为

$$|Z_A| C_A = |Z_B| C_B + |Z_R| C_R. \quad (12)$$

而其余方程仍可使用。由此可推导出混合盐溶液的 Donnan 分布为

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_B^m} \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_A^m}\right)^{Z_B/|Z_A|} \cdot (\beta_A \beta_B)^{Z_B} \cdot \left(\frac{|Z_B| C_B + |Z_R| C_R}{|Z_B| C_B^m + |Z_X^-| C_{X^-}^m - |Z_X^+| C_{X^+}^m}\right)^{Z_B/|Z_A|}. \quad (13)$$

3 理论模型的简化与讨论

假设溶液相和膜相化学位的参考状态相同($\mu_i^0 = \mu_i^{0,m}$)^[5],则 $\beta_i = 1$ 。对于稀溶液可视为理想溶液($\gamma_i = 1$)。假设 $|Z_X^-| = |Z_X^+| = 1$,并令

$$\Delta C_X^m = C_{X^-}^m - C_{X^+}^m, \quad (14)$$

则对于单盐溶液的 Donnan 平衡,其浓度分布式(11)可简化为

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{|Z_B| C_B}{|Z_B| C_B^m + \Delta C_X^m}\right)^{Z_B/|Z_A|}, \quad (15)$$

具体来讲,对于(1-1)型化合物(如 NaCl)(1-2)型(如 Na_2SO_4)(2-1)型(如 MgCl_2),其阴离子 B 的 Donnan 平衡分布可分别写为

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \frac{C_B}{C_B^m + \Delta C_X^m} \quad (\text{NaCl}); \quad (16a)$$

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{2C_B}{2C_B^m + \Delta C_X^m}\right)^2 \quad (\text{Na}_2\text{SO}_4); \quad (16b)$$

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{C_B}{C_B^m + \Delta C_X^m} \right)^{1/2} \quad (\text{MgCl}_2); \quad (16c)$$

考虑到理想荷电镶嵌膜中阴离子和阳离子的交换单元数相等,即

$$\Delta C_X^m = C_{X-}^m - C_{X+}^m = 0.$$

则方程(15)可写成如下形式:

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{C_B}{C_B^m} \right)^{|Z_B|/|Z_A|}, \quad (17)$$

由式(17)可知,对于理想的荷电镶嵌膜: $C_B^m = C_B$,则离子在膜中的浓度等于其在主体溶液中的浓度,说明无机电解质离子可自由通过荷电镶嵌膜.

对于无机电解质与高分子有机物组成的混合体系,采用同样的假设,式(13)可简化为

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{|Z_B| C_B + |Z_R| C_R}{|Z_B| C_B^m + \Delta C_X^m} \right)^{|Z_B|/|Z_A|} = \left(\frac{|Z_A| C_A}{|Z_B| C_B^m + \Delta C_X^m} \right)^{|Z_B|/|Z_A|}; \quad (18)$$

对于理想的荷电镶嵌膜:

$$\frac{C_B^m}{C_B} = \left(\frac{|Z_B| C_B + |Z_R| C_R}{|Z_B| C_B^m} \right)^{|Z_B|/|Z_A|}, \quad (19)$$

由方程(19)可看出,对于理想的荷电镶嵌膜,若在电解质AB溶液中加入高分子有机物AR,则 $C_B^m/C_B > 1$,即离子B在膜中的浓度大于主体溶液中的浓度,说明AR的加入促进了离子B的渗透,更有利于电解质与有机物的分离.

4 Donnan 平衡理论模型的应用

对于理想的荷电镶嵌膜,单盐溶液离子的分配系数 $C_B^m/C_B = 1$,说明电解质溶液能完全透过膜,从而实现无机电解质与低分子有机物的有效分离.但实际上,在荷电镶嵌膜制备过程中很难做到膜中阴离子和阳离子的交换数完全相等,即 ΔC_X^m 在实际情况下并不等于0.下面分别讨论不同情况下荷电镶嵌膜的分离性能.

当 $\Delta C_X^m > 0$ 时,膜中固定负电荷浓度大于正电荷浓度,镶嵌膜总体上呈负电荷性.假定 $\Delta C_X^m = 0.001$,则由方程(16)可计算出(1-1)型、(1-2)型和(2-1)型化合物的分配系数与主体溶液中B离子浓度的关系如图4所示.

由图4可知:B离子的分配系数随着B离子浓度的增加而增加,当达到一定值时其增加趋势缓慢;而对于不同类型化合物,在同一离子浓度下(2-1)型化合物的分配系数略大于(1-1)型,并且都大于(1-2)型.这可定性地说其截留率R的关系为 $R_{(1-2)} > R_{(1-1)} > R_{(2-1)}$.

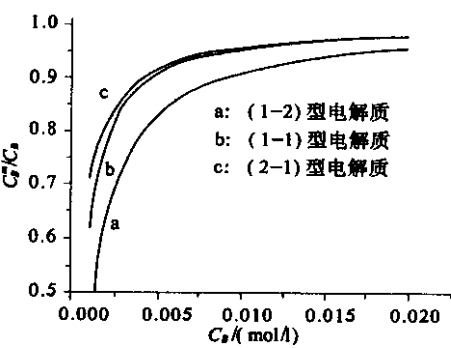


图4 负电荷性膜B离子分配系数与其主体浓度的关系

Fig.4 Relationship between distribution coefficient of B-ions and its feed concentration in the case of a negatively charged membrane

图5为 $\Delta C_X^m = -0.001$ 时离子A的分配系数与A离子在主体溶液中浓度的关系图,因为膜中固定正电荷浓度大于负电荷浓度,镶嵌膜总体上呈正电荷性.因此分配系数用同离子A来表示.同样可认为膜对不同类型化合物的截留率关系为 $R_{(1-2)} < R_{(1-1)} < R_{(2-1)}$.

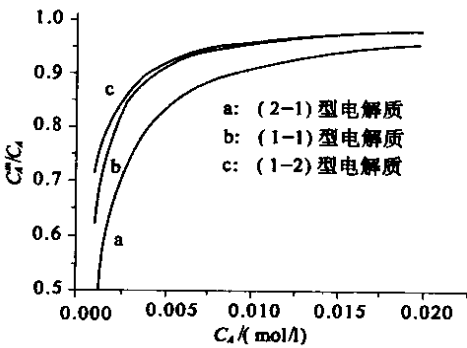


图5 正电荷性膜A离子分配系数与其主体浓度的关系

Fig.5 Relationship between distribution coefficient of A-ions and its feed concentration in the case of a positively charged membrane

由方程(15)可知, ΔC_X^m 值的大小也影响离子的分配系数.图6为(1-1)型化合物 ΔC_X^m 与离子B的分配系数之间的关系,由图6可以看出: ΔC_X^m 越大,B离子的分配系数越小,当 $\Delta C_X^m = 1 \times 10^{-5}$ 时,其分配系数约等于1,这说明: ΔC_X^m 越小,其Donnan排斥效应越小,也就越有利于电解质离子的透过.

对于混合溶液体系,AR的加入将导致A离子浓度的增加,从而影响B离子的分配系数.当 $|Z_A| = |Z_B| = 1$ 时,B离子的分配系数与A离子浓度的变化关系如图7所示.假设 $\Delta C_X^m = 0.001$.当 C_A 较大时, C_B^m/C_B 的值大于1,且 C_B^m/C_B 随A

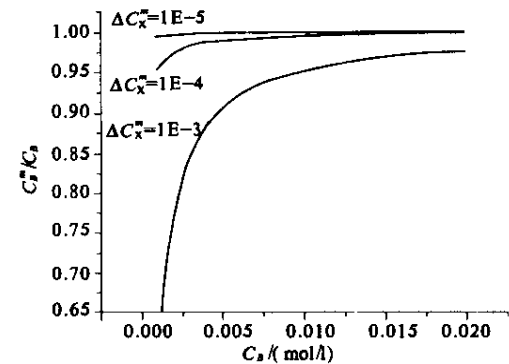


图 6 不同 ΔC_X^m 值的离子 B 分配系数关系

Fig.6 Distribution coefficient of B - ions with different ΔC_X^m

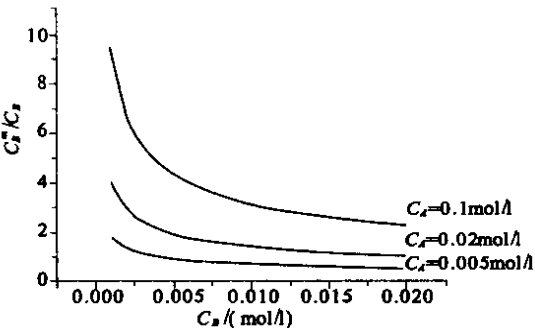


图 7 混合体系不同 A 离子浓度的分配系数关系

Fig.7 Distribution coefficient of B - ions with different concentrations of ions A in the feed of a salt mixture

离子浓度的增加而明显增加,这是因为 AR 的加入使得离子 A 的浓度增加,而原料液中 B 的浓度不变,由方程 (18) 可知, C_A 的增加导致了 B 离子在膜中的浓度增加,甚至使得 B 在膜中的浓度高于在溶液中的浓度,导致 B 的负的截留率.

5 结 论

- (1) 推导了荷电镶嵌膜的单盐溶液和混合盐溶液体系的 Donnan 平衡理论模型,结果表明:对于理想的荷电镶嵌膜,无机电解质能自由地通过.对于混合盐体系,离子的分配系数有可能大于 1,导致离子的负载留率.
- (2) 由荷电镶嵌膜 Donnan 平衡模型,可定性地预测电解质的截留率关系,或由截留率关系判断膜的正负电荷性.
- (3) 影响 Donnan 平衡分布的主要因素有:盐浓度、膜中固定正、负电荷浓度、离子化合价等.
- (4) 该模型作为荷电镶嵌膜的基础模型,并没有考虑溶质扩散、对流及膜孔结构等因素的影响,所以该研究对荷电镶嵌膜只是进行了初步的探讨与定性的分析.

参考文献:

[1] YOSHIHITO Osada ,TSUTOMU Nakagawa. Membrane Science and Technology[M]. New York :Marcel Dekker Inc , 1992.

[2] KEDEM O ,KATCHALSKY A. Permeability of composite membranes[J].Trans Faraday Soc ,1963 59 :1918.

[3] JOHANNA Mathea ,PEETERS Maria. Characterization of Nanofiltration Membranes [D]. Twente : University of Twente ,1997.

[4] JOHN N Weinstein ,BARRY J ,ROY S Caplan. Transport properties of charge - mosaic Membranes I ,Theoretical Model[J]. Desalination , 1972 (11) 341 - 377.

[5] 王 湛. 膜分离技术基础[M]. 北京 :化学工业出版社 2000.

Study on Donnan Equilibrium Model of Charge - mosaic membrane

FAN Guo - dong ,HE Qing - chun ,LIU Jin - dun ,ZHANG Hao - qin ,WAN Ya - zhen

(College of Chemical Engineering Zhengzhou University Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract : The Donnan equilibrium model of charge - mosaic membrane is studied for the single salt solution and salts mixture. It indicates that charge - mosaic membrane has a low retention to inorganics .Especially in the case of ideal mosaic membrane ,inorganics can permeate it freely ,but to salts mixture ,the ditribution coefficient of ions may be greater than 1 ,and lead to a negative retention .Using the Donnan equilibrium model ,we can predict the retention of different salt electrolytes ,and can also judge whether the membrane is positive or negative through the retention relationship .

Key words :charge - mosaic membrane ; Donnan equilibrium ; concentration distribution