

基于界面相互干扰能分析法的二乙醇胺水溶液自发浸润聚偏氟乙烯疏水微孔膜的机理研究

徐晨汉 丁忠伟* 刘丽英

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过 van Oss 范德华表面张力拟合法, 拟合出了聚偏氟乙烯 (PVDF) 疏水微孔膜和润湿 PVDF 膜的各界面张力, 证实了表面活性剂的吸附入侵机理同样适用于二乙醇胺 (DEA) 溶液浸润 PVDF 膜。通过吸附实验和 HyperChem 软件的分子优化推算出了 DEA 分子在固液界面的相互干扰能, 利用 Hamaker 算法计算了 DEA 分子与 PVDF 膜的相互干扰能。结合 DEA 分子的固液、固气相互干扰能和 Starov 界面吸附常数方程, 定量计算出了 DEA 分子在 PVDF 膜上的固气界面吸附常数几乎为 0, 即 DEA 分子在自发浸润过程中吸附在固气表面的可能性极小, 从而证实了 DEA 溶液缓慢浸润 PVDF 疏水微孔膜的机理是由于固液界面吸附导致固液界面张力下降而引起的液气界面附加压力反向。从相互干扰能的角度研究了润湿现象, 并基于所得机理提出了抵抗润湿的方法。

关键词: 膜润湿; 相互干扰能; 二乙醇胺; 聚偏氟乙烯

中图分类号: TQ028.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.01.003

引言

聚偏氟乙烯 (PVDF) 疏水微孔膜被广泛应用于超滤、微滤、膜蒸馏和气体分离等领域^[1], 特别是在气体分离领域, 以 PVDF 中空纤维膜组成的膜接触器用于 CO₂ 吸收过程具有很高的传质效率, 其值约为传统吸收设备的 30 倍^[2]。然而, PVDF 膜接触器仍然具有不足之处, 即 CO₂ 的吸收液如二乙醇胺 (DEA) 溶液在液相流动过程中能侵入到 PVDF 膜内部, 造成膜润湿现象^[3-5], 膜润湿现象的发生会导致传质效率的迅速下降。Khaisri 等^[6] 研究发现, 在膜吸收 CO₂ 的过程中, 仅仅 10% 的膜孔被浸润, 其总传质系数会下降约 60%。Zhang 等^[7] 的研究发现, 浸润深度达到约 20% 时, 膜接触器的吸收能力将会几乎丧失。所以, 深入地掌握膜浸润的机理, 是预防膜润湿现象的关键。

Cui 等^[3] 的研究发现, 在 PVDF 中空纤维膜接触器吸收 CO₂ 的过程中, DEA 溶液的浸润方式分为

两种: 一种是受迫浸润, 一种是自发浸润。受迫浸润的机理是液相在流动过程中的压力总是远远高于气相, 导致两相存在压差推动力。不过, 即使没有压差推动力, DEA 溶液仍能够最终侵入到 PVDF 膜内部, 这就是自发浸润现象。Cui 等^[8] 猜想自发浸润机理可能与表面活性剂溶液侵入疏水多孔基质的机理相似 (后称吸附入侵机理), 即有机分子在固气和固液界面处发生吸附现象, 改变了界面张力, 从而使疏水表面亲水化^[9]。不过, 文献 [8] 只是简单说明了这种吸附入侵机理, 并没有论证 DEA 分子在三相接触点的吸附一定会像表面活性剂一样改变固气和固液界面张力, 也没有说明 DEA 溶液是否在固气和固液界面都发生了吸附。

本文在文献 [8] 猜想的基础上, 首先拟合出了未润湿和润湿膜的各界面张力, 通过对各界面张力的对比证实了文献 [8] 猜想的可能性。并采用 Hamaker 常数法定量地计算了 DEA 分子与 PVDF 膜的固气表面相互干扰能, 将吸附实验和 HyperChem 的分子优化算法相结合推算出了 DEA 分子与 PVDF 膜的固液表面相互干扰能, 最终通过对相互干扰能的推算和实验数据的推测, 定量判断了 DEA 溶液是否在 PVDF 疏水微孔膜的固气、固液界面发生吸附。最后根据自发浸润机理提出了抵抗润湿的方法。

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (21576011)

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingzw@mail.buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料

疏水聚偏氟乙烯平板微孔膜(PVDF),孔隙率 0.8,平均孔直径 0.1 μm ,膜厚 88 μm ,北京塑料研究所;二乙醇胺(DEA),分析纯,天津光复精细化工研究所;氢氧化钾(KOH),氯化钾(KCl),氯化钠(NaCl),硫酸钠(Na_2SO_4),碳酸钾(K_2CO_3),均为分析纯,浓盐酸(HCl),约 12 mol/L,北京化工厂;五氧化二钒(V_2O_5),浓度大于 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碱式碳酸铜,浓度大于 95%,天津希恩思生化科技有限公司。

1.2 PVDF 膜范德华表面张力的拟合

van Oss^[10]提出,一个固体表面的范德华表面张力能够用 3 种探针溶液(其中两种必须为极性)与此固体表面的接触角进行拟合得到。本文采用此方法对未润湿膜和润湿膜进行范德华表面张力的拟合。这 3 种探针溶液分别为去离子水、二碘甲烷和丙三醇(物化性质见表 1)。润湿的 PVDF 膜是

表 1 3 类探针溶液的表面性质参数

Table 1 Surface tension properties of the three probe liquids

探针溶液	$\gamma^{\text{LW}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^+/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^-/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^{\text{AB}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma^{\text{TOT}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
去离子水	21.8	25.5	25.5	51	72.8
丙三醇	34	3.9	57.4	30	64
二碘甲烷	50.8	0	0	0	50.8

1.3 吸附实验

固液界面的相互干扰能可以通过 DEA 溶液的吸附实验推算得到。吸附实验具体的步骤为:将 0.007 g 膜(BET 面积为 230 m^2/g ,通过美国麦克默瑞提克仪器有限公司 AutoPore IV 9510 压汞仪测量)剪碎后放入配置好的一定浓度 DEA 溶液的 50 mL 容量瓶中,以防止水分子挥发造成的浓度变化。随后将容量瓶放入 25 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴中,每 1 h 摇匀一次,持续 24 h。24 h 后取出容量瓶并测量此时容量瓶中的 DEA 浓度。对比实验前后 DEA 的浓度变化,便能换算出 DEA 在 PVDF 膜上的吸附量。

测定 DEA 含量的实验原理为二乙醇胺与铜在 PH14 的碱液中会形成稳定的蓝色复盐络合物,其紫外可见光光谱在 650 nm 处有最高吸收峰。用紫外可见分光光度计测量时,首先需要绘制标线。制取标样的步骤为:将 1.7850 g V_2O_5 粉末溶于 250 mL 30% 碳酸钾溶液中配置成 V_2O_5 溶液;盐酸以浓盐酸

PVDF 膜在 2 mol/L DEA 溶液中浸泡 3d 后自然风干得到。将 3 种探针溶液分别滴加到未润湿和润湿的 PVDF 膜表面后,立即在电脑上分析其接触角并记录下接触角的数值。由于 PVDF 膜表面粗糙度不均一,因此每个探针溶液与 PVDF 膜的接触角需要测量 10 次求平均。实验采用的接触角测量仪为动态/静态光学接触角测量仪(SL 150E,美国科诺工业有限公司),测量温度 20 $^\circ\text{C}$ 。PVDF 膜范德华表面张力的拟合公式为^[10]

$$(1 + \cos \theta) \gamma_1^{\text{TOT}} = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{\text{LW}} \gamma_l^{\text{LW}}} \right) + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \quad (1)$$

$$\gamma^{\text{TOT}} = \gamma^{\text{LW}} + 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (2)$$

式中上标 TOT 和 LW 分别表示总表面张力和 Lifshitz-van der Waals 表面张力组分;下标 s、l 分别表示固体和探针溶液;上标 + 和 - 分别表示极性分子的电子受体和电子供体的表面张力组分; θ 是探针溶液与膜表面的接触角; γ 是表面张力。

与水的体积比 1:1 配置;将 10 g DEA 溶于 1 L 去离子水并分别取 0、2、4、6、8、10 mL 于 50 mL 容量瓶中,依次加入 2 mL V_2O_5 溶液和 2 mL 盐酸摇匀至无气泡,再加入 20 mL 10% KOH 溶液,之后用去离子水稀释至刻度;待混合均匀后将混合液倒入烧瓶中,加入 0.5 g CuCO_3 ,搅拌 30 min;最后用 G3 沙芯漏斗过滤,并将滤液装入样品瓶中。将此 5 个样品放入分光光度计(HACH DR6000,哈希水质分析仪器有限公司)中检测其吸光度便可绘制出标线。测量吸附实验样品中的 DEA 浓度的步骤与绘制标线时的处理步骤一致。

根据吸附实验结果获得 DEA 分子的吸附量 Γ 与平衡吸附浓度 c 的关系,此关系能够推测出 DEA 分子与 PVDF 的固液表面干扰能。具体计算公式为^[11]

$$\Gamma = \tau c \exp \left(\frac{-\phi_{\text{sl}}}{RT} \right) \quad (3)$$

式中 τ 是吸附的 DEA 分子层厚度; ϕ_{SL} 是固液界面相互干扰能; R 是摩尔气体常数; T 是温度。

1.4 加盐 DEA 溶液在 PVDF 膜上的动态接触角测试

将一定量的 NaCl、KCl 和 Na₂SO₄ 颗粒分别加入到 1 mol/L DEA 溶液中(溶于 DEA 溶液后盐浓度均为 0.01 mol/L), 混合均匀后滴加到 PVDF 膜上测量其动态接触角, 每 10 s 记录一次, 总时长 60 s, 实验温度 25 °C。最终与不加盐溶液的 1 mol/L DEA 溶液的接触角变化作比较, 考察加入盐溶液对于减缓润湿的效果。

2 理论计算

2.1 DEA 分子与 PVDF 膜的固气表面相互干扰能的计算

本文采用 Hamaker 算法^[12] 定量计算 DEA 分子在 PVDF 固气表面上的相互干扰能 ϕ_{SV} , 总计算式如下

$$\phi_{\text{SV}} = \frac{\int_0^{Z_{\text{max}}} \phi(z) dz}{Z_{\text{max}}} \quad (4)$$

式中 Z_{max} 是分子与固体表面的最大垂直距离, $\phi(z)$ 是分子与固体表面垂直距离为 z 时的相互干扰能。 $\phi(z)$ 的计算式如下

$$\phi(z) = -\frac{4\pi C_{i,j} \rho_j}{3(\sigma_{i,j} + z)^3} \quad (5)$$

式中, 角标 i 是气体组分, j 是固体组分; ρ 是碳分子的密度; C 是组分之间的相互干扰能常数; σ 是组分之间的特征距离。 $C_{i,j}$ 计算式如下

$$C_{i,j} = \frac{9R\sigma_{i,j}^3}{16\rho_j} \sqrt{\frac{2A_j}{\pi^3 \sigma_{j,j}^3 \sqrt{p_c}}} T_c \quad (6)$$

式中 A_j 是 PVDF 膜的 Hamaker 常数, 其值可以通过二碘甲烷与 PVDF 平板膜的接触角推算得到^[13]; T_c 是 DEA 分子的临界温度, p_c 是 DEA 分子的临界压力。

$\sigma_{i,i}$ 和 $\sigma_{i,j}$ 可以分别通过式(7)和(8)计算

$$\sigma_{i,i} = 3 \sqrt{\frac{3kT_c}{16\pi p_c}} \quad (7)$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{1}{2} \left(3 \sqrt{\frac{3kT_c}{16\pi p_c}} + 3.40 \times 10^{-10} \right) \quad (8)$$

式中 k 为波尔兹曼常数。

Z_{max} 可以通过式(9)估算得到

$$(Z_{\text{max}} + \sigma_{i,i}) S_{\text{BET}} = 8.76 \times 10^{-6} \frac{S_{\text{BET}}}{230} \quad (9)$$

2.2 固液、固气吸附常数与界面相互干扰能的联系

Starov 将分子的气固、液固界面干扰能与气固、液固的吸附常数相关联, 该式在理想状态下为^[14]

$$G_{\text{SV}} = \frac{G_{\text{SL}}}{\exp(\phi_{\text{SV}} - \phi_{\text{SL}})} \quad (10)$$

式中下标 SV 和 SL 分别表示固气和固液界面; G 为分子的吸附常数。吸附量 Γ 和平衡吸附浓度 c 可以用吸附常数来关联

$$\Gamma = Gc \quad (11)$$

这表明, 计算出气液和气固干扰能便能采用方程(10)定量解出 G_{SV} 和 G_{SL} 的值, 从而判定 DEA 分子在固气和固液界面的吸附情况。这是本文采用相互干扰能分析 DEA 分子在各界面处吸附状态的理论依据。

2.3 醇胺类分子临界性质的拟合

由于现有文献对于 DEA 临界性质的报道很少, 无法用现有数据去计算其固气界面的相互干扰能。本文采用与 DEA 性质相近的低碳含量醇类与胺类的沸点和 Parachor 常数去预测 DEA 的临界常数^[15-16], 其关联方程为

$$T_c = aT_B + b \quad (12)$$

$$p_c = \frac{cT_c}{(V_c - d)} \quad (13)$$

$$V_c = e[P] + f \quad (14)$$

式中 T_c 、 p_c 、 V_c 分别为临界温度、临界压力和临界体积; a, b, c, d, e, f 是常数, 能够由醇类和胺类的数据拟合得到; $[P]$ 是 Parachor 常数。

3 结果与讨论

3.1 DEA 溶液自发浸润 PVDF 膜孔的吸附入侵机理猜想的验证

低浓度的 DEA 溶液在刚刚滴加至 PVDF 膜表面时, 液滴的接触角大于 90°。随着时间的推移, 液滴的三相接触线会自发向气固界面推移, 使得接触角逐渐减小, 最终小于 90°。可以设想, 在 PVDF 膜的内部孔道内, 这样的接触角自发演变过程会使得附加压力反向, 造成自发浸润现象的发生。

DEA 溶液在与 PVDF 膜接触时的这种三相接触线的推移现象, 与表面活性剂在疏水多孔基质上的铺展极其类似。从表面张力曲线可知^[17], DEA 溶

液与表面活性剂溶液类似,都是随着浓度的增加表面张力开始急剧下降。并且,从图 1 可以看出, PVDF 膜的内部结构大多是蛛网状和指孔状,符合 Starov^[18] 对于疏水多孔基质的描述。表面活性剂在疏水多孔基质上的铺展和入侵,就是由于表面活性剂分子在三相接触线上向固气和固液界面发生了吸附现象,导致固气界面张力的上升,固液界面张力的下降。根据 Young 方程可以判断,这样的界面张力的改变会促使接触角持续减小,最后导致弯月面(即附加压力)反向,这样便发生了自发浸润(图 2)。为了证明此吸附入侵机理适用于 DEA 溶液在 PVDF 膜孔道的自发浸润,本文根据 van Oss 范德华表面张力的拟合公式和 Young 方程计算了吸附 DEA 前后 PVDF 膜的各界面张力。

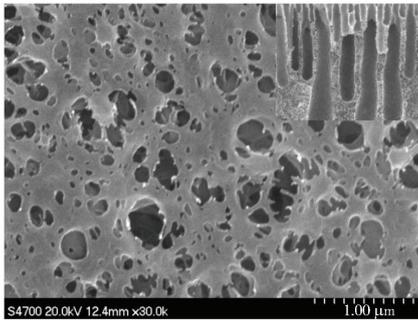


图 1 PVDF 平板膜的平面 SEM 图(右上插图为截面)
Fig.1 SEM image of the plane and section (inserted graph) of the PVDF flat sheet membrane

从表 2 可以看出,未润湿膜的固气界面张力为 18.56 mN/m,固液界面张力为 35.47 mN/m。在吸附了 DEA 分子之后,润湿膜的固气界面张力上升至 29.47 mN/m,固液界面张力下降到 18.23 mN/m。这与吸附入侵机理的描述是一致的,即 DEA 分子在

表 2 未润湿膜和润湿膜的固气、固液界面张力拟合结果

Table 2 Calculated results of SV and SL interface tension of unwetted and wetted membranes

膜状态	$\theta_{\text{去离子水}}/(\text{°})$	$\theta_{\text{丙三醇}}/(\text{°})$	$\theta_{\text{二碘甲烷}}/(\text{°})$	$\theta_{\text{DEA}}/(\text{°})$	$\gamma_{\text{SV}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma_{\text{SL}}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
未润湿	106.76	99.85	77.95	96.09	18.56	35.47
润湿	88.01	76.19	60.58	78.23	29.47	18.23

3.2 DEA 分子在固液界面的吸附及其液固相互干扰能

从图 3 可以看出,DEA 溶液的确在固液界面发生了吸附,这与 Cui 等^[8]的结论是一致的。还可以看到,DEA 在 PVDF 膜上的吸附状态分为两类:一类出现在 1.5 mol/L 以前,这个阶段吸附量与 DEA 的平衡浓度呈线性关系(下文称之为不饱和和

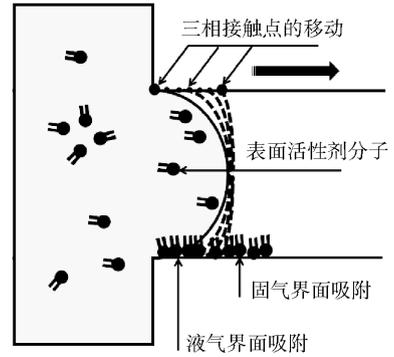


图 2 表面活性剂溶液入侵疏水孔道的自发浸润现象发生过程

Fig.2 The spontaneous wetting of the surfactant solution invading the hydrophobic pore

固气界面的吸附使得表面张力提升,在固液界面处的吸附使得表面张力下降。也就是说,DEA 分子在固气和固液界面处的吸附行为很可能是 DEA 溶液自发浸润 PVDF 膜的原因。不过在制取润湿膜的风干过程中,会人为地让 DEA 分子吸附在气固界面上,那么 DEA 分子是否会在实际的自发浸润过程中吸附在 PVDF 膜的气固界面上? 现有的文献中仍然没有明确的定论。从表 2 的数据可以计算出,即使忽略掉气固吸附,仅依靠 DEA 分子的固液吸附,仍然能够使 DEA 溶液的接触角达到 89.96°,这也能促使自发浸润现象的发生。那么是否气固吸附和液固吸附为同时发生? Starov 吸附常数与界面相互干扰能的关联式(方程(10))提供了计算 G_{SL} 和 G_{SV} 的方法。只要能够计算出固液、固气界面相互干扰能,便能计算 G_{SL} 和 G_{SV} 的大小,这样就能从理论上判断 DEA 在自发浸润过程中于三相接触线附近的吸附方式。

吸附阶段);随着平衡浓度增大到 2 mol/L 以后,DEA 的吸附量增量持续减少,最后几乎保持不变(下文将此阶段称为饱和和吸附阶段)。在不饱和和吸附阶段,DEA 的吸附呈线性关系,根据方程(11)算出 G_{SL} 的值为 2.76×10^{-7} m。如果有吸附的 DEA 分子层厚度 τ ,就能联立方程(3)和(11)获得固液界面的相互干扰能。为此,本文采用 Hyperchem75

对 DEA 分子结构进行优化计算,从而获得了 DEA 分子的键长和键角数据(表 3)。根据这些数据得出 DEA 分子的底面投影面积为 0.037996 nm^2 ,分子长度为 0.086741 nm (假设 DEA 分子竖直并排吸附在 PVDF 膜的固液界面处)。根据此物性数据,最终能够计算出不同平衡浓度下 DEA 的吸附层数。

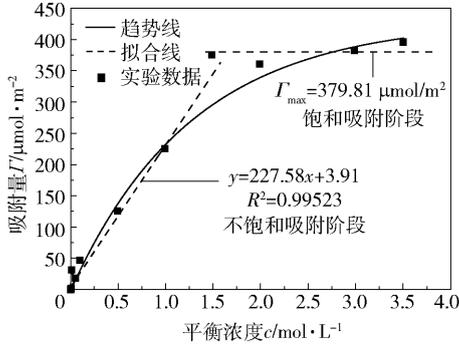


图 3 DEA 溶液在 PVDF 膜固液界面上发生吸附时的平衡浓度与吸附量的关系图

Fig. 3 The relationship between the equilibrium concentration and the amount of adsorption for DEA molecular adsorption on the S-L interface of the PVDF membrane

结果表明,平衡浓度在 0.15 mol/L 时能够紧密吸附一层 DEA 分子,在饱和吸附阶段,最高能够吸附大约 9 层 DEA 分子。本文取 4.5 层 DEA 分子吸附量来计算固液相互干扰能,其结果为 -9843.04 J/mol 。相互干扰能的数值大小代表了 DEA 分子与 PVDF 膜表面相互作用的强弱。由于相互干扰能皆为负值,所以数值越大,相互作用越小。显然在气液界面上,DEA 分子与 PVDF 膜表面相互作用是比较小的,

表 3 经 HyperChem75 软件计算优化后的 DEA 分子的结构参数

Table 3 The structural parameters of the DEA molecule calculated by HyperChem75

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
O—H	0.09471	H—O—C	106.388
C—O	0.14098	O—C—H	110.449
C—H	0.11077	H—C—H	107.336
C—C	0.15327	H—C—C	111.215
C—N	0.14842	O—C—C	106.925
N—H	0.09993	C—C—N	109.667
		H—C—N	107.827
		C—N—C	112.692
		C—N—H	109.589

这和图 3 的吸附实验结果一致。

3.3 DEA 分子在固气界面的相互干扰能

Hamaker 常数法^[12]为本文计算固气界面的相互干扰能提供了理论基础。不过,Hamaker 算法需要有吸附质的临界性质。由于 DEA 分子的临界性质在现有的文献中还未有过报道,本文采用其他醇类和胺类的临界数据^[15-16]进行关联(表 4)。关联方程通过式(12)~(14)对表 4 中数据拟合得到,具体结果为

$$T_c = 1.015T_B + 163.869 \quad (15)$$

$$P_c = \frac{47.661T_c}{(V_c - 23.702)} \quad (16)$$

$$V_c = 1.323[P] - 1.999 \quad (17)$$

DEA 的沸点为 $269.1 \text{ }^\circ\text{C}$, $[P]$ 值为 246.3 ,代入

表 4 醇类和胺类的临界数据

Table 4 Critical data for alcohols and amines

分子式	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_B/^\circ\text{C}$	$p_c/101 \text{ kPa}$	$V_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$[P]$
CH_3OH	239.43	64.7	79.9	117.79	88.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	243.1	78	63	166.92	126.8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	263.56	97.4	51.02	218.55	165.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	289.78	117.7	43.55	274.52	202.4
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	235.16	82.5	47.02	220.15	165.4
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	262.8	99.5	41.39	268.55	204.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	274.58	108	42.39	272.50	204.4
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	233	82.4	39.2	274.52	204.4
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	223.5	55	36.6	300.99	217.9
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	262	89.5	30	389.19	297.8

至关联式(15)~(17),求出 DEA 的临界性质为

$$T_c = 710.16 \text{ K}$$

$$p_c = 7.031 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$V_c = 323.26 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$$

将上述临界性质用于 Hamaker 常数法中,即能得到 DEA 分子与 PVDF 膜的固气相互干扰能,其值较大,达 -207.82 J/mol,远高于液固相互干扰能 -9843.04 J/mol。为了印证 Hamaker 常数法计算的准确性,本文代入水的临界性质计算了水分子与 PVDF 膜表面的相互干扰能。PVDF 膜具有优良的疏水性,那么水分子与 PVDF 膜的相互干扰能会相当大。得到的计算结果与实际一致,其相互干扰能达到了 -89.99 J/mol,略大于 DEA 分子,但数值相当接近。这意味着 DEA 分子很难在 PVDF 膜的固气界面发生吸附。

为了从理论上证实以上推论,本文将 DEA 分子的气液和气固干扰能代入方程(11),计算气液吸附常数 G_{sv} 。计算结果表明,DEA 分子在 PVDF 膜上的气液吸附常数几乎为 0。这意味着 DEA 分子并不会像表面活性剂分子一样在固气界面处产生可观的吸附量(图 4)。这也解释了为何 DEA 溶液的自发入侵比表面活性剂溶液更慢^[8],即在膜接触器采用 DEA 溶液吸收 CO₂ 的工业过程中,DEA 溶液自发浸润产生的原因是由于 DEA 溶液在三相接触线后端的固液界面处发生了吸附,导致固液界面张力的下降,从而打破了原有的各界面张力平衡,促使接触角缓慢减小,最终使得附加压力反向,造成自发浸润现象的发生。

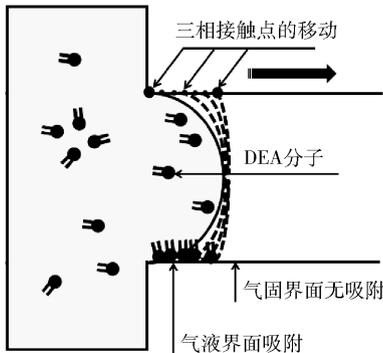


图 4 DEA 溶液入侵 PVDF 膜孔道的自发浸润现象发生过程

Fig. 4 The spontaneous wetting of the DEA solution invading the hydrophobic pore of the PVDF membrane

3.4 自发浸润现象的预防

从 3.3 节的论述可以得知,DEA 溶液入侵 PVDF 膜孔时,吸附方式仅仅是固液界面吸附,而固气界面一直是裸露的新膜,这意味着可以在液相加入盐溶液以加强液固界面的相互干扰来抵抗 DEA 在液固界面上的吸附,从而降低固液界面张力的减小量。本文选择的盐溶液分别为 NaCl、KCl、Na₂SO₄。值得注意的是,加入盐溶液本身就会使得 DEA 溶液的表面张力有所上升,为了避免仅由于表面张力增强所带来的抵抗润湿行为,本文只加入微量盐至 DEA 溶液中。从图 5 可以看到,微量盐的引入的确增加了表面张力,但与原 DEA 溶液非常接近。然而,随着时间的推移,盐溶液的引入对抵抗润湿的效果开始变得显著。由于硫酸根离子与 DEA 的相对分子质量最接近,导致在分子的碰撞过程中硫酸根离子的影响作用比 NaCl、KCl 中的氯离子和其各自的阳离子的更强,这也是为什么加入 Na₂SO₄ 带来的抗润湿能力比 NaCl 和 KCl 更好的原因。而 NaCl 和 KCl 的性质类似,抗润湿能力相近。

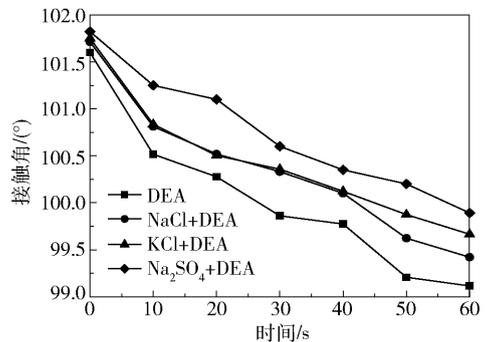


图 5 加盐 DEA 溶液与 DEA 溶液的接触角演变过程
Fig. 5 The contact angle evolution of the DEA solution and the DEA solution with added salt

4 结束语

本文证实了 DEA 分子的气液吸附和气固吸附分别使得 PVDF 膜的液固界面张力下降,气固界面张力升高,这也证实了文献[8]吸附入侵理论的猜想。在此基础上,推算得到 DEA 分子在液固界面上的相互干扰能,证明了 DEA 分子很容易吸附在液固界面。不过在计算 DEA 分子的固气相互干扰能时发现此干扰能相当高,接近于水分子,这说明 DEA 分子和水分子一样,都很难吸附在 PVDF 膜的气固表面上。定量计算得到 DEA 分子的 G_{sv} 约为 0,从

理论上否定了 DEA 分子在气固界面拥有可观吸附量的可能性, 即 DEA 溶液自发浸润的原因仅仅是由固液界面吸附造成的。

既然 DEA 分子仅发生液固界面吸附, 那么可以在 DEA 溶液中加入离子以加强界面处的相互干扰, 从而抵抗 DEA 的吸附来达到减缓润湿的目的。本文采用加入微量盐溶液的方法, 确实可以达到减缓润湿的目的。

符 号 说 明

A —Hamaker 常数, J
 C —组分之间的相互干扰能常数, J/m^6
 c —达到热力学吸附平衡时的主体溶液浓度, mol/L
 G —吸附常数, m
 k —波尔兹曼常数, J/K
 p —压力, Pa
 $[P]$ —Parachor 常数
 R —气体常数, $J/(mol/K)$
 S_{BET} —BET 表面积, m^2/g
 T —温度, K
 V —体积, m^3
 z —距固体表面的距离, m
 γ —表面张力, mN/m
 Γ —吸附量, mol/m^2
 θ —接触角, $^\circ$
 ρ —原子的三维密度, m^{-3}
 σ —范德华直径, m
 τ —吸附的 DEA 分子层厚度, m
 ϕ —相互干扰能, J/mol

参 考 文 献:

[1] Mosadegh-Sedghi S, Rodrigue D, Brisson J, et al. Wetting phenomenon in membrane contactors—Causes and prevention[J]. *J Membrane Sci*, 2014, 452: 332–353.
 [2] Li J L, Chen B H. Review of CO_2 absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactor[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 41(2): 109–122.
 [3] Cui L Y, Ding Z W, Liu L Y, et al. Modelling and experimental study of membrane wetting in microporous hollow fiber membrane contactors[J]. *Can J Chem Eng*, 2015, 93(7): 1254–1265.
 [4] Tantikhajorngosol P, Laosiripojana N, Jiratananon R, et al. Analytical study of membrane wetting at high operating pressure for physical absorption of CO_2 using hollow fiber membrane contactors [J]. *Chem Eng Res Des*,

2017, 126: 265–277.
 [5] Fougerit V, Pozzobon V, Pareau D, et al. Gas-liquid absorption in industrial cross-flow membrane contactors: experimental and numerical investigation of the influence of transmembrane pressure on partial wetting [J]. *Chem Eng Sci*, 2017, 170: 561–573.
 [6] Khaisri S, deMontigny D, Tontiwachwuthikul P, et al. A mathematical model for gas absorption membrane contactors that studies the effect of partially wetted membranes [J]. *J Membrane Sci*, 2010, 347: 228–239.
 [7] Zhang H Y, Wang R, Liang D T, et al. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO_2 absorption [J]. *J Membrane Sci*, 2008, 308: 162–170.
 [8] Cui L Y, Ding Z W, Liu L Y, et al. Equilibrium and kinetics of wetting hydrophobic microporous membrane in sodium dodecylbenzene sulphonate and diethanolamine aqueous solutions[J]. *Chem Pap*, 2016, 70(3): 305–314.
 [9] Starov V, Ivanova N, Rubio R G. Why do aqueous surfactant solutions spread over hydrophobic substrates? [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010, 161(1/2): 153–162.
 [10] van Oss C J. Hydrophobicity of biosurfaces—origin, quantitative determination and interaction energies [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 5(3/4): 91–110.
 [11] Somasundaran P, Huang L. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid liquid interfaces [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 88(1/2): 179–208.
 [12] Maurer S, Mersmann A, Peukert W. Henry coefficients of adsorption predicted from solid Hamaker constants[J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(11): 3443–3453.
 [13] Morra M, Occhiello E, Garbassi F. Effect of surface treatment on the Hamaker constant of intermediate modulus carbon fibers[J]. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270(1): 58–63.
 [14] Starov V M. Spontaneous rise of surfactant solutions into vertical hydrophobic capillaries [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 270(1): 180–186.
 [15] Kudchadker A P, Alani G H, Zwolinski B J. The critical constants of organic substances [J]. *Chem Rev*, 1968, 68(6): 659–735.
 [16] Mumford S A, Phillips J W C. CCLXXIV. — The evaluation and interpretation of parachors [J]. *J Chem Soc*,

1929; 2112–2133.

(4): 806–808.

[17] Vazquez G, Alvarez E, Rendo R, et al. Surface tension of aqueous solutions of diethanolamine and triethanolamine from 25 to 50 °C [J]. J Chem Eng Data, 1996, 41

[18] Starov V M. Surfactant solutions and porous substrates: spreading and imbibition[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2004, 111(1/2): 3–27.

Mechanism of the spontaneous invasion of aqueous diethanolamine solutions into polyvinylidene hydrophobic microporous membranes based on the analysis of interfacial interaction energy

XU ChenHan DING ZhongWei* LIU LiYing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The van der Waals surface tension fitting method according to van Oss has been used to fit the interfacial tension of unwetted and wetted polyvinylidene (PVDF) membranes. It was confirmed that the adsorption-invasion mechanism of surfactants is also suitable for treatment of the process of wetting PVDF membranes with diethanolamine (DEA) solutions. The interaction energy of DEA molecules on the solid–liquid (S–L) interface was calculated using the results of adsorption experiments and molecular optimization with HyperChem. The interaction energy of the solid–gas (S–V) interface was calculated using the Hamaker constant algorithm. Based on the equation of Starov, the adsorption constant of DEA molecules on the S–V interface of the PVDF membrane was calculated to be almost zero, showing that the reason why the DEA solution just slowly wetted the PVDF hydrophobic microporous membrane was the additional pressure reversal, caused by the decrease on the S–L interface tension due to the adsorption of S–L interface. The wetting phenomenon was studied by the method of interfacial interaction energy, and an effective approach to prevent wetting has been proposed.

Key words: membrane wetting; interaction energy; diethanolamine; polyvinylidene

(责任编辑:吴万玲)