

第 5 号

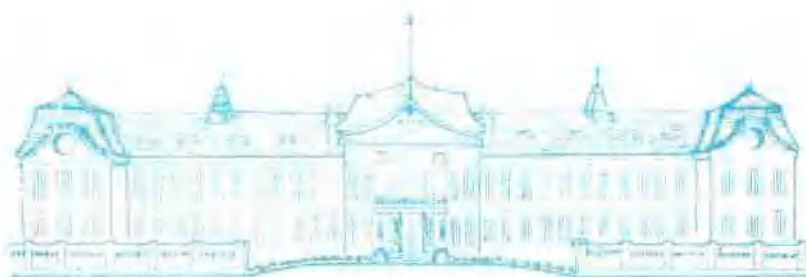
中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

芳香聚酰胺型非对称反渗透膜研究

郑领英 赵宝泉 刘桂香 范光辉

陈嘉彦 姜熙杰 邵守兰



一九八〇年十一月

1960年 Loeb 和 Sourirajan 制备出第一张具有实用价值的醋酸纤维素非对称反渗透膜。二十年来,反渗透膜分离技术获得了巨大的发展。目前广泛采用的商品非对称反渗透膜主要有醋酸纤维素和芳香聚酰胺两种。对于醋酸纤维素膜的形成机理和结构形态,已经有大量的系统研究报道。但是,对于成膜过程中需要加热蒸发浓缩料液的芳香聚酰胺膜,迄今,系统的研究报道仍较少见。

本文从膜材料选择,膜的加热蒸发和凝胶过程对膜的孔结构与反渗透性能影响等方面,对芳香聚酰胺型非对称反渗透膜作一讨论。

实 验 部 分

(一) 原料合成

所用的芳香聚酰胺和芳香聚酰胺-酰肼都是在 -10°C — -20°C 低温下,以二甲基乙酰胺为溶剂通过缩聚反应制备的⁽¹⁾。

(二) 膜的制备

1. 铸膜液配制:将芳香聚酰胺高分子适当地烘干,按比例与溶剂和盐在 80°C — 100°C 加热搅拌溶解。然后加压过滤,真空脱除气泡,即可使用。

2. 制膜:将具有合适粘度的铸膜液倾倒在玻璃板上,用玻璃刀刮制成膜(以铜丝控制厚度),移至电热板上加热,蒸除部分溶剂,然后放入凝胶浴中,再用水漂洗后备用。

(三) 性能测定

1. 膜的脱盐率、透水量与流量衰减系数均用本所设计制造的评价装置测定⁽²⁾。温度精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,压力精度为 ± 1 大气压,膜表面的进料水的线速度约为3米/秒,几个评价池中有效面积为49—50厘米²。取开始两小时后的评价结果。

2. 用日本JEM-100B型电子显微镜和东德ERGAVAL生物显微镜以及本所设计制造的渗透仪⁽³⁾观察膜的结构形态,测定膜的孔隙性质与透水、透盐和反射系数。

3. 用天津分析仪器厂SN-01型凝胶渗透色谱仪和北京分析仪器厂2305型气相色谱仪进行分子量分布和铸膜液的水含量测定⁽⁴⁾。

4. 用东德RHEOTE ST-2型旋转粘度计测定铸膜液的本体粘度。

结 果 与 讨 论

(一) 芳香聚酰胺膜材料对反渗透膜性能的影响

已经有几百种天然和人造的高分子被用做反渗透膜材料的研究。Reid⁽⁵⁾、Cadotte⁽⁶⁾、McKinney⁽⁷⁾、Richter⁽⁸⁾和Credali⁽⁹⁾等分别研究了各种极性基团对醋酸纤维素和芳香聚酰胺非对称膜反渗透性能的影响。Matsuura用液体色谱模拟膜分离表面效应,提出了选择膜材料的几个参数⁽¹⁰⁾。但是,迄今尚未找到对选择膜材料具有更广泛意义的指导原则。

我们用对苯二胺、间苯二胺、对氨基苯甲酰肼、间氨基苯甲酰肼、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基苯酚、3,3'-二氨基苯酚、对苯二甲酰肼和间苯二甲酰肼为单体,合成了表1所示

参加工作:刘德波、朱瑞芝、张永泰、刘艳秋、郑长土、张遂之、金秀龙、郭景文、王英浩、陈秀贤、梁艳萍、田福聚、孙明基、王绵绍、吴顺元、朱文刚。

的十种芳香聚酰胺和芳香聚酰胺-酰肼膜材料。

将这些高分子在相应条件下成膜进行对比,发现在膜材料的分子结构与反渗透膜的性能之间存在着一定联系:

1. 在分子主链上增加—CONHNHOC—含量,减少—CONH—比例,可以使膜透水量增加,但脱盐率有所下降。

2. 在芳香聚酰胺高分子中,引进对位砜基($-\langle \bigcirc \rangle -SO_2-\langle \bigcirc \rangle -$)能提高透水量,但若用间位砜基($-\langle \bigcirc \rangle -SO_2-\langle \bigcirc \rangle -$)与酰肼单体(—CONHNH₂)共聚,则引起膜性能严重下降。

3. 为了使膜具有高脱盐率,单体必须保持较高的间位与对位异构体比例。一般间位与对位之比3:1—2:1较为合适。

上述结果说明,存在于芳香聚酰胺高分子主链上的极性基团的性质及其相互作用以及高分子链的柔韧性(可以发生分子内旋转链节的多少和难易)都对膜的反渗透性能产生影响。我们还考察了MD和MN两种膜材料的特性粘度和MD的分子量分布对膜反渗透性能的影响。

表 1 各种芳香聚酰胺膜的反渗透性能

编 号	脱 盐 率 %	透 水 量 gfd	编 号	脱 盐 率 %	透 水 量 gfd
MN	99	7—9	MF—1	95	—
MD	98	12—14	MF—2		—
MH	99	6—7	MF—3		—
MS	98—99	8—10	MC—1	95	8
MS'	65	4	MC—2	97	8

注: 1. 前五种膜各取相应最佳工艺条件在50大气压, 5000ppmNaCl-H₂O 条件下评价;

2. 后五种膜在相同工艺条件下对比, MJ评价条件同上, MC膜在70大气压, 35000ppmNaCl-H₂O条件下评价。

响,发现只要混合后的特性粘度在0.7—1.1范围内,分子量分布对反渗透性能影响不大。

通过对芳香聚酰胺膜材料分子结构、制膜工艺条件与反渗透膜性能的关系的研究,我们

表 2 几种芳香聚酰胺-酰肼非对称反渗透膜的性能

编 号	MD-1	MD-2	MD-2	MD-2	MN
膜 的 形 式	平 板	平 板	平 板	平 板	中空纤维
进料水(NaCl)ppm	35000	35000	5000	200	1500
操作压力 kg/cm ²	70	65	30	15	28
水温℃	25	25	25	25	25
脱盐率%	>99	92—93	92—94	95—97	>90
透水量 gfd	10—15	17—20	20—24	13—16	1.5—2
流量衰减系数(—m)	0.04—0.05	0.04—0.05	0.03	0.02	—

用 MD 和 MN 做非对称膜材料, 在合适的工艺条件下, 获得了如表 2 所示的板式和中空纤维反渗透膜。

(二) 加热蒸发芳香聚酰胺型非对称反渗透膜的形成

非对称反渗透膜的形成机理, 已有的研究主要集中在醋酸纤维素和不加热蒸发的 Nomex 芳香聚酰胺膜上^[10-16]。但是, 高温下较长时间的蒸除溶剂, 是制备有实用价值的芳香聚酰胺非对称反渗透膜必不可少的过程。由于两者成膜条件相差悬殊, 必然会有差别。对于后者的成膜机理尚未见有报导。

我们发现, 芳香聚酰胺成膜时的加热蒸发时间与膜的脱盐率之间存在着一个突变点。(如图 1 所示)。无论在电热板上或在烘箱中加热都是如此。低于某一加热蒸发时间, 膜的脱盐率只有 20—40%。这种膜的断面具有与上表皮相连的类指状孔结构 (图 2a)。若超过某一加热蒸发时间, 则脱盐率迅速提高到 95% 以上, 膜的断面呈现与下表皮相连的类针状孔结构 (图 2b)。这种现象的出现与蒸发过程密切相关。

我们发现, 在一般不加热或只有少量溶剂蒸发的膜凝胶时, 溶剂与沉淀剂的对流主要在上表皮以较快的速度进行。但是, 经加热并有一定量溶剂蒸发的膜, 在凝胶时出现如下的变化:

1. 膜表面因溶剂蒸发, 高分子浓度增大, 溶剂与沉淀剂变换阻力随之增加, 因而使其对流速度大大降低。
2. 随着溶剂蒸发, 膜中出现高分子分布的密度梯度, 使凝胶时膜的内部收缩应力大于

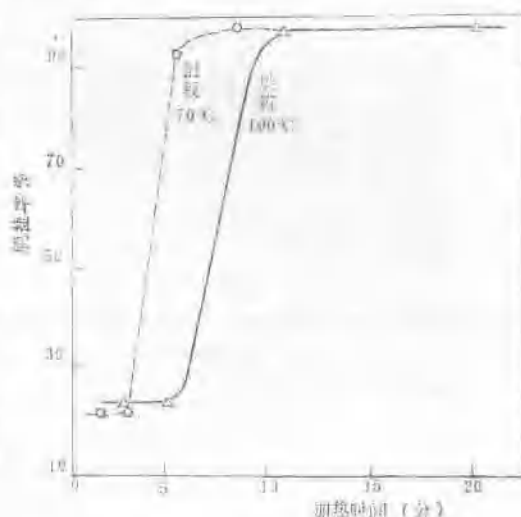
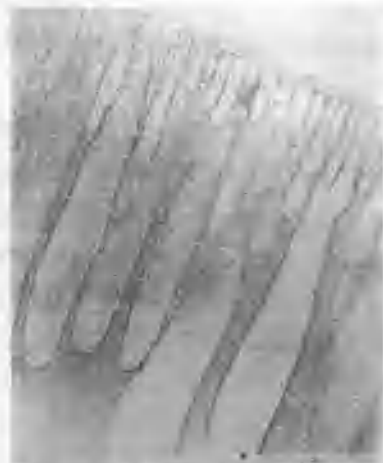
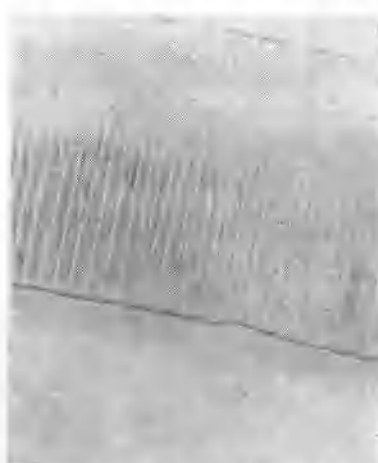


图 1 加热蒸发时间与脱盐率



(a) 短蒸发时间, 低脱盐率膜的断面孔结构



(b) 长蒸发时间, 高脱盐率膜的断面孔结构

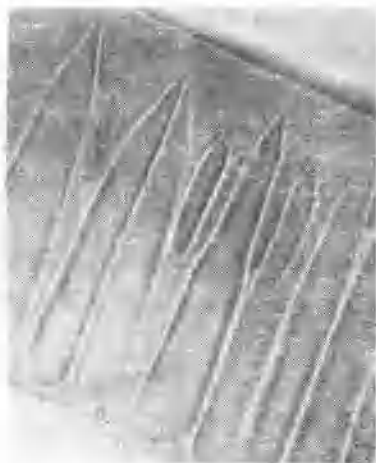
图 2 不同蒸发时间的膜断面结构
(光学显微镜 400×)

膜与玻璃板间的附着力，使膜很快地从玻璃板上剥离下来。因此，这种膜在凝胶过程中，溶剂与沉淀剂的对流变为主要在下表皮以较快速度进行。

为了进一步证实以上设想，我们在—块柔软的橡皮板上制膜。在加热蒸发后，放入水中凝胶时，橡皮板逐渐向有膜—面弯曲，达到一定程度后停止。膜需要几十小时后才能从橡皮板上脱落下来。由于橡皮板能随膜收缩造成的应力而弯曲，使膜不能剥离下来，因此溶剂与沉淀剂的对流主要在上表皮进行；但是，上表皮由于溶剂蒸发，高分子浓度增大，形成很大阻力，所以交换只能以缓慢速度进行，故其断面如图3a所示，呈海绵状结构。



(a) 几十小时后自然脱落膜的断面结构



(b) 几个小时后强行剥离膜的断面结构

图3 橡皮板成膜的两种断面孔结构
(光学显微镜 400×)

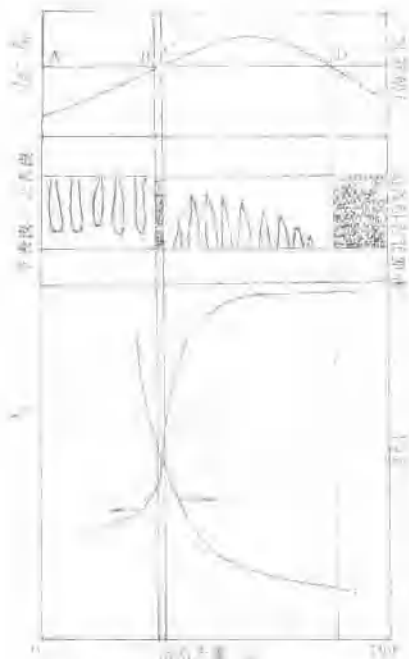


图4 加热蒸发过程膜的断面结构与性能变化示意图

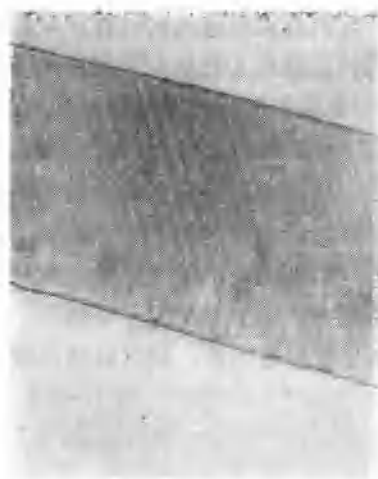
若在橡皮板浸入凝胶浴几个小时后，将膜强行剥离，则溶剂与沉淀剂立即在膜剥离橡皮板的一侧进行快速度的交换，这种膜的断面就呈现如图3b所示的类针状结构。

芳香聚酰胺非对称反渗透膜在加热蒸发过程中加热时间（以溶剂失重表示），断面结构形态与性能的变化规律可用图4来表示。

没有或只有少量溶剂蒸发的膜，表面未形成高浓度阻力的皮层，膜的收缩应力小于与玻璃板间的粘附力（图4A—B段）。因此，溶剂与沉淀剂的交换主要在膜上表面并以较浓缩膜为快的速度进行。断面形成与上表皮相连的类指状孔结构（如图2a所示）。这种膜只有很低的脱盐率，但透水量很大。随着溶剂的蒸发，皮层聚合物密度增大，使溶剂与沉淀剂通过皮层交换的阻力增加，交换速度降低（它的标志是不能形成大孔，只能形成海绵状小孔）。但另一方面，溶剂蒸发造成的收缩应力尚未能使膜迅速地玻璃表面上剥离下来，所以溶剂与沉淀剂的对流主要在上表皮以较慢速度进行，因此膜



(a) 图4 B—C区间



(b) 图4 D点以后

图5 两种不同蒸发阶段芳香聚酰胺非对称膜的海绵状断面结构 (光学显微镜 400 $\times$)

断面呈海绵状无孔结构 (图5a)。这种情况一直要延续到收缩应力大于膜与玻璃板之间的粘附力时为止 (图4B—C段)。这种膜流量很低, 脱盐率不稳定。

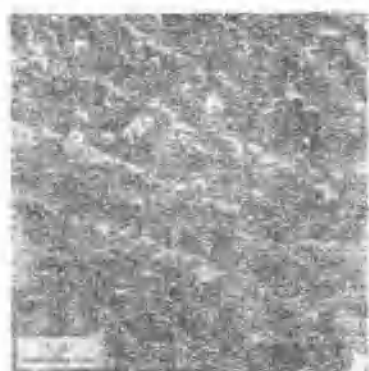
由于溶剂的进一步蒸发, 凝胶时膜的收缩应力大于粘附力, 引起膜放入凝胶浴后迅速剥离 (图4C—D段)。所以溶剂与沉淀剂的对流渠道变为以下表皮为主, 以较快速度进行。这种膜的断面出现与底部相连的类针状结构 (图2b), 脱盐率高、透水量大, 它代表着目前有实用价值的芳香聚酰胺非对称膜的断面结构形态。

当溶剂进一步蒸发到膜底表面的高分子浓度所产生的阻力使溶剂与沉淀剂交换速度降低到不能形成类针状孔时 (图4D以后), 膜的断面第二次出现比图5a更加致密的海绵状结构 (图5b)。这种膜仍保持高脱盐率, 但透水量有较大下降。

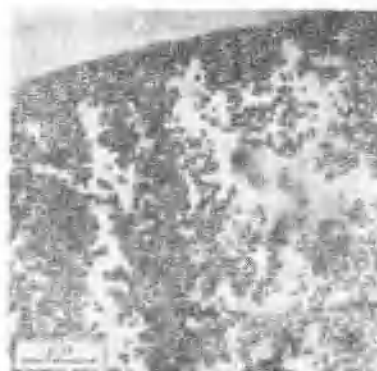
(三) 加热蒸发芳香聚酰胺非对称反渗透膜的结构与性能

材料确定以后, 膜排除溶质的能力决定于其结构形态。芳香聚酰胺非对称膜的致密层与支撑层是在加热过程中同时形成的, 它们的结构紧密相连, 因而详细考察非对称膜整个结构形态对膜的传输和分离性能的影响是很重要的。

在我们过去的工作中^[12]曾指出: 微胞 (图6a及b) 及与下表皮相连的断面类针状结构



(a) 面表面 (扫描)



(b) 剖面 (透射)

图6 芳香聚酰胺膜的微胞结构

(图2b)是具有实用意义的芳香聚酰胺型非对称膜的普遍特征。在此基础上我们进一步研究了在不同铸膜液和工艺条件下得到的高脱盐率(MD-1)和大透水量(MD-2)两种芳香聚酰胺-酰肼非对称膜的结构形态与性能的关系。

图7比较了两种膜的上表皮扫描电子显微镜照片。图7a显示高脱盐率膜表面基本上是均匀致密的。图7b, c, d是同一张大流量膜的表面不同部位。它显示在这种膜的上表皮遍布着一种“疏松结构”。图7d是图7c一部分“疏松结构”的进一步放大。测定结果表明:与MD-1相似, MD-2的最大孔径也是80 Å左右。因此, 我们认为, 这种“疏松结构”不是透孔性缺陷, 而是微胞的堆积比周围部分疏松。由于这种结构在MD-2膜上表面较普遍存在, 因此它大大增加了膜的透水量, 同时仍然使膜具有较高的脱盐率。



(a) MD-1 1000×



(b) MD-2 1000×



(c) MD-2 700×



(d) MD-2 30000×

图7 高脱盐率和大流量膜的顶表面电子显微镜照片(扫描)

表3列出了MD-1和MD-2膜的脱盐率, 透水量与孔径的对比。

表3 高脱盐率膜与大流量膜的性能与孔径对比

编 号	脱 盐 率 %	透 水 量 g/d	平 均 孔 半 径 Å
MD-1	99	13	16
MD-2	95	22	37

注: 1. 评价条件为NaCl-H₂O 35000ppm, 压力: 70kg/cm², 温度: 25°C
2. 平均孔径采用纯水渗透法, 由Poisuille公式近似计算

图8是MD-1与MD-2膜孔径分布的相对比较。膜表面普遍地出现“疏松结构”，是MD-2平均孔径大于MD-1以及MD-2孔径分布向大孔径方向移动的原因。这种变化导致两种膜脱盐率和透水量的差异。

我们在测定了两种膜的纯水渗透系数后发现，它们与压力的关系不尽一致。如图9所示，压力在12kg/cm²以内，二者纯水渗透系数A皆随压力增高而增大。这说明，在此范围内，随压力增高，很多孔从“关闭”转向“开启”，成为透水的孔道，而压实引起的阻力增加并不突出。当压力超过12kg/cm²时，能透水的孔已“开启”殆尽，因此A值变化主要取决于压实引起的传输阻力的变化。MD-1的A值随压力增高而下降的趋势比MD-2缓慢，这与它们表面孔径的差异是一致的。在压力大于12kg/cm²时，MD-1与MD-2两种膜的A值，可以下式表示之：

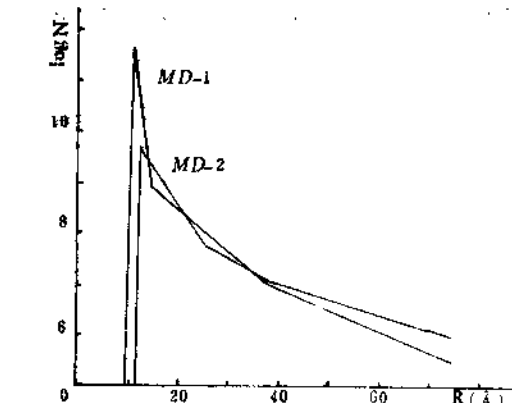


图8 高脱盐率与大流量膜的孔径分布比较

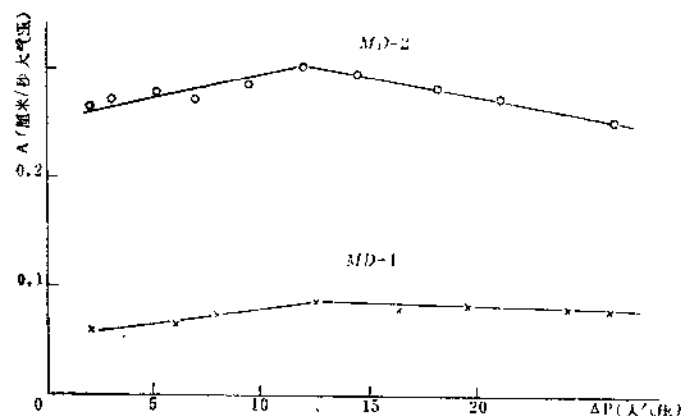


图9 纯水渗透系数与压力关系

$$A = A_0 - Y \Delta P \quad (1)$$

$$Y_{MD-1} = 0.75 \times 10^{-7} (\text{cm/sec} \cdot \text{atm}^2)$$

$$Y_{MD-2} = 3.85 \times 10^{-7} (\text{cm/sec} \cdot \text{atm}^2)$$

A_0 是零压力外推值。

实验结果表明(表4)，在一定压力范围内，相同压力下两种膜纯水渗透量之比，符合Glueckauf⁽¹⁰⁾在醋酸纤维素膜上得到的规律，即

$$J \propto R^{1.5} \quad (2)$$

J ——渗透量[cm/sec]

R ——平均孔半径(cm)

表4 高脱盐率与大流量膜在不同压力下的纯水渗透量

膜	$J(\text{cm/sec}) \times 10^4$	$\Delta P \text{ kg/cm}^2$			
		5	10	15	20
MD-1		0.33	0.78	1.24	1.52
MD-2		1.30	2.78	4.43	5.40

我们用渗透池和浸泡法测定了高脱盐率(MD-1)与大透水量(MD-2)两种膜的反射系数与分配系数。无论是MD-1或MD-2反射系数都远小于1(见表5)。

表5 高脱盐率与大流量的膜的反射系数、分配系数及脱盐率

膜 \ 测定值	反 射 系 数 σ	分 配 系 数 K	脱 盐 率 r_j %
MD-1	0.40	0.30	99
MD-2	0.29	0.41	95

对于这两种膜, 它们的反射系数, 分配系数和脱盐率之间的关系, 可以用下式来表示:

$$1 - \sigma \approx 2.303 \log K / \log \frac{1 - r_j}{r_j} \quad (3)$$

小 结

1. 存在于芳香聚酰胺高分子主链上的极性基团的性质及其相互作用, 以及高分子链的柔韧性都对加热蒸发非对称膜的反渗透性能产生影响。

2. 特性粘度为0.7—1.1的芳香聚酰胺, 一般都可以考虑用作反渗透膜材料。在一定范围内, 分子量分布变化对膜性能无明显影响。

3. 芳香聚酰胺非对称膜的反渗透性能与膜的结构形态和加热蒸发条件密切相关。具有良好反渗透性能的膜必须有一定量的溶剂蒸发。这种膜与醋酸纤维素膜及未蒸发的Nomex芳香聚酰胺膜不同, 它在凝胶过程中, 溶剂与沉淀剂的交换主要在膜的下表皮(紧贴玻璃板的一面)以较快的速度进行, 与此相应得到与下表皮相连的类针状断面结构。

4. 用MD芳香聚酰胺-酰肼高分子, 在适当工艺条件下, 制得了具有高脱盐率(适用于一级海水淡化)和大流量(适用于二级海水淡化、苦咸水淡化和超纯水制备等)两种平板膜。用MN芳香聚酰胺-酰肼高分子, 在适当工艺条件下, 可纺出具有良好反渗透性能的中空纤维膜。

5. 微胞和断面类针状孔是高脱盐率和大流量芳香聚酰胺非对称膜的共同特点。但在大流量膜上表面, 发现较普遍存在着一种微胞堆积比周围部分松的“疏松结构”。电镜观察和膜的孔径以及脱盐率测定的结果表明, 它不是透孔性缺陷, 这种“疏松结构”的存在, 使膜的平均孔径和孔分布向大孔径移动, 因而它较大地增加了膜的透水量。

6. 测定了高脱盐率与大流量两种芳香聚酰胺膜的平均孔径, 最大孔径、孔径分布以及它们的纯水渗透系数、盐透过系数、反射系数和分配系数, 得到了一些相应的关系式。

致谢: 顾长立同志自始至终对本工作进行指导, 作者深表感谢。电镜照片由林士所毕庶春、张兴达同志协助提供, 光学显微镜照片由王玉瑛同志协助提供, 一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 姜照杰等, 中国科学院大连化学物理研究所报告(902组), 1978.1.
- (2) 郭景文, 中国科学院大连化学物理研究所报告, 79101804, 1979.9 (1979年10月已在全国海水淡化研究报告会上交流)

- [3] 赵宝泉、田长荣, 中国科学院大连化学物理研究所报告 (902 组), (已在1980.11 全国电渗析和反渗透技术交流报告会上宣读)
- [4] 陈加彦, 海水淡化, №1, 16(1978)
- [5] 朱瑞芝, 中国科学院大连化学物理研究所报告 (902 组), 1979.8, (将在1981年“水处理技术”杂志上发表)
- [6] Reid, C. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 133(1959).
- [7] Cadotte, J. E., *Appl. Polym. Symp.*, №.13, 73(1970).
- [8] McKinney, R., Research and Development Progress Report, OSW, U. S. Dept. Interior, №. 886, (1973).
- [9] Richter, J. W., U. S. P., 3,567,736.
- [10] Credali, L., *Desalination*, 14, 137(1974).
- [11] Matsuura, T., Proceedings of the Sixth International Symposium On Fresh Water from the Sea, Vol. 3, 227(1973).
- [12] Kurst, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 723 (1970).
- [13] Idem, 14, 1983(1970).
- [14] Froumer, M. A., Lancet, D., in "Reverse Osmosis Membrane Research", Lonsdale, H. K., Todal, H. E., Ed., Plenum Press, New York, P. 85, 1972.
- [15] Strathmann, H., *Desalination*, 16(2), 179(1975).
- [16] Idem, 21(3), 241(1977).
- [17] 陈加彦等, 中国科学院大连化学物理研究所“研究报告与资料”, №.1, 1980, (将在最近的“Desalination”和“Maku”杂志上发表)。
- [18] Gheekant, E., First International Symposium on Water Desalination, Washington, D. C., Vol. 1, 143 (1965)