



聚砒酰胺 (PSA) 反渗透膜的研究

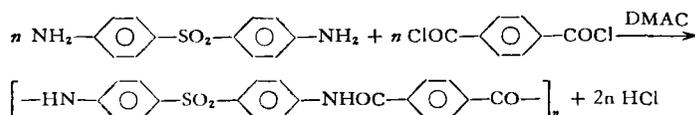
北京工业大学环境保护研究室

摘 要

本报告叙述了对抗氧化反渗透膜材料——聚砒酰胺 (PSA) 的研究。用反渗透法处理含铬废水,对膜性能的要求不但要有一定的脱盐率与透水率,尤其要求能在 pH 1—2 的条件下具有良好的抗氧化性。试验表明:聚砒酰胺 (PSA) 膜在 CrO_3 为 5 克/升的水溶液中浸泡 75 天,再以相同浓度的进料液,连续进行 260 小时反渗透运转试验,其脱盐率始终稳定在 99% 以上。是一种有希望的抗氧化膜材料。

聚砒酰胺 (PSA) 膜的 合成与性能测试

1. 聚砒酰胺(PSA)膜的合成 将19.5048



反应在配有强烈搅拌的 500 毫升三口烧瓶中
进行,为控制体系温度,用冰盐浴进行冷却,
为保持系统干燥,反应过程通入 N_2 气进行保
护。对苯二甲酰氯分几次加完,总加料时间
不得多于 15 分钟,反应温度应维持 -8 —
 -10°C 。加料完毕后,在 -8 — 10°C 下继续
反应 3 分钟,反应物呈糊状。撤去冰盐浴,使
体系温度自然上升,继续反应两小时,体系温
度达到室温,此时反应产物呈膏状。加含 5%
 LiCl 的二甲基甲酰胺溶液 10 毫升,搅拌使膏
状物溶解成糊状,然后加入粉状 CaO 中和缩
聚反应产生的 HCl ,控制 pH 为 6,由此制得
的 PSA 溶液呈粘稠、透明、草绿色,相对粘度
 $\eta_r = 1.47$ — 1.53 。为除去机械杂质,将 PSA

克 4,4'-二氨基二苯砒溶于 200 毫升经分子
筛干燥的二甲基乙酰胺中,然后于 -12°C 左
右开始加入等克分子的对苯二甲酰氯,进行
溶液缩聚反应,反应方程如下:

溶液进行 N_2 气加压过滤。

2. 铸膜液的配制 PSA 溶液中加入 4%
 LiNO_3 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为添加剂,并置
于 60°C 下溶解,然后于 40°C 进行真空回流
冷凝脱泡 2 小时,从而获得铸膜液。

3. 膜成型 采用在磨光玻璃板上刮平制
平板膜,湿膜厚 0.38 毫米。在电热板上进行
蒸发,控制蒸发温度在 70°C ,蒸发时间为 40
分钟,然后将膜连同玻璃板浸入 20°C 水中,
使添加剂及部分溶剂由膜中浸出,此时膜自
行脱落。

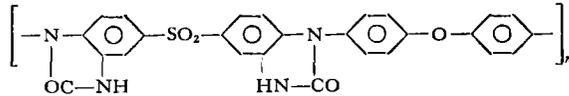
4. 膜性能测试 脱盐率与透水率的测定
是在反渗透膜评价装置中进行,由产水流量
计算膜透水率,由透过液和进料液的电导值

计算膜的脱盐率，测定时维持进料液温度 25℃，操作压力 50 公斤/厘米²。膜的水含量采用 SC-69-02 型水分快速测定仪测定。

试验结果与讨论

1. 膜的抗氧化性能

把在 CrO₃ 为 5 克/升的水溶液中浸泡 75



在 pH 1.5 左右仍具有较好的抗氧化性能，可能也是由于在主链中具有砜基之故。

PSA 膜的抗氧化性能要比美国 PBI 膜^[2] 优异，其性能比较见表 1。

表 1 PSA 膜与美国 PBI 膜反渗透性能的比较

项 目	PSA 膜 (No.4)	PBI 膜
组 成	聚砜酰胺	聚苯并咪唑
试验压力	50 公斤/厘米 ²	42 公斤/厘米 ²
进料 CrO ₃ 浓度	5000 毫克/升	200 毫克 Cr ⁶⁺ /升
连续运转时间	260 小时 (先在 5 克/升 CrO ₃ 水溶液中浸泡 75 天)	210 小时
脱 盐 率	稳定在 99% 以上	降至 42—55%

2. 单体比对膜性能的影响

试验所选择的不同的同分异构单体配比如表 2 所示。试验表明，只有 100% 的 4,4'-二氨基二苯砜与 100% 对苯二甲酰氯所合成的 PSA (No5) 膜，才表现出最佳的反渗透性能。如图 1 所示，当脱盐率保证 95% 时，PSA (No5) 膜的透水率可达 2.3 毫升/厘米²·时，而其他各种配比的膜的透水率仅为 1.3 毫升/厘米²·时左右(进料液为自来水时)。

100% 的 4,4'-二氨基二苯砜与 100% 的对苯二甲酰氯合成的 PSA (以下简称全对位合成 PSA) 膜，其透水性较高，是否与全对位合成产物的结晶倾向以及大分子链间不易形成氢键有关。Кузнецов^[3]、Савинов^[4] 等人采

天的 PSA 膜 (No. 4 号, 见表 2), 又在相同浓度的 CrO₃ 溶液中进行连续 260 小时反渗透运转试验, 其脱盐率始终稳定在 99% 以上。

PSA 膜具有如此优异的抗氧化性能的原因, 是在大分子主链中引入了电负性强的砜基 (SO₂), 这样使得与苯环形成共轭的酰胺基上的 H 非常稳定, 从而使其具有较强的抗氧化能力。文献^[1] 报导的抗氧化新膜:

表 2 合成 PSA 的不同的同分异构单体组成

编 号 No	二氨基二苯砜		苯二甲酰氯	
	3,3'-	4,4'-	间 -	对 -
1	100	0	0	100
2	75	25	0	100
3	50	50	0	100
4	25	75	0	100
5	0	100	0	100
6	100	0	100	0
7	0	100	100	0
8	0	100	75	25
9	0	100	50	50
10	0	100	25	75

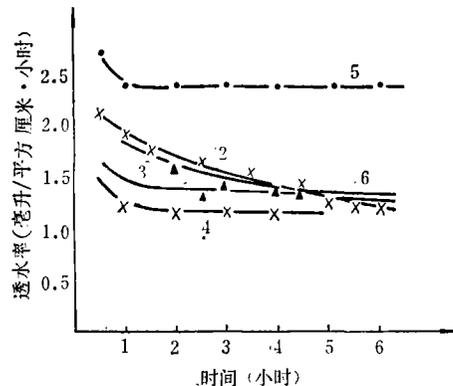


图 1 不同单体配比的 PSA 膜透水性能的比较

(图中数字代表 PSA 的单体组成, 见表 2。)

压力: 50 公斤/厘米² 进料液: 自来水 脱盐率: 99.5%

用红外光谱、X-射线衍射等方法研究指出, 所有不同的同分异构单体所合成的 PSA, 除全对位合成产物外, 其他都不能进行结晶。

增田^[5]指出,为有效地发挥构成反渗透膜的大分子链上亲水基的作用,大分子链间应尽可能避免氢键的形成。而 Кузнецов^[3]通过对一系列不同的同分异构单体所合成 PSA 的研究指出,只有全对位合成产物,分子链间才不存在氢键。

3. 高分子溶液的pH 值对膜性能的影响

合成 PSA 时所生成的 HCl 必须加以中和,不然在 PSA 溶液中游离的 HCl 能与—CONH—发生作用,从而大大减弱了作为亲水基的—CONH—的作用,使透水率下降。表 3 列出 PSA 溶液中和与不中和时对膜性能的

表 3 pH 值对膜性能的影响

PSA 溶液中和时			PSA 溶液不中和时		
膜编号	脱盐率 (%)	透水率 (毫升/厘米 ² ·时)	膜编号	脱盐率 (%)	透水率 (毫升/厘米 ² ·时)
PSA 2—7	99.7	1.18	PSA 4—7	90.5	0.80
2—8	99.5	1.48	4—8	96.7	0.78
2—14	99.0	1.12	4—14	87.9	0.80
2—15	99.4	1.15	4—15	80.6	0.76

影响。

适宜的制膜条件的选择有利于良好的脱盐致密层的形成。通过对成膜温度、时间、厚度等试验,确定较好的成膜条件是 70℃、40 分钟,湿膜厚为 0.38 毫米。

4. 添加剂种类对膜性能的影响

添加剂的加入能增大高分子的溶解性。

从而使之易于成型,并且不同组分的添加剂对膜性能常产生较大的影响。

初步比较了用 LiNO₃ 和 Ca(NO₃)₂·4H₂O 作添加剂对 PSA 膜性能的影响。对 LiNO₃ 的用量,试验范围为 0.5—7.8% (按 PSA 溶液重量计),这是配合最佳成膜工艺条件选择来进行的,适宜的 LiNO₃ 用量为 4%。对 Ca(NO₃)₂·4H₂O 的用量,试验范围为 2—8%,适宜 Ca(NO₃)₂·4H₂O 含量也为 4%。如图 2 所示,在脱盐率相近的条件下添加 Ca 盐其透水率比添加 LiNO₃ 约高 30% 左右。必须保证添加剂从膜中完全浸出,以防止膜在运转中引起的化学变化,通过对膜的发射光谱分析,将膜冷浸 24 小时能够满足上述要求。

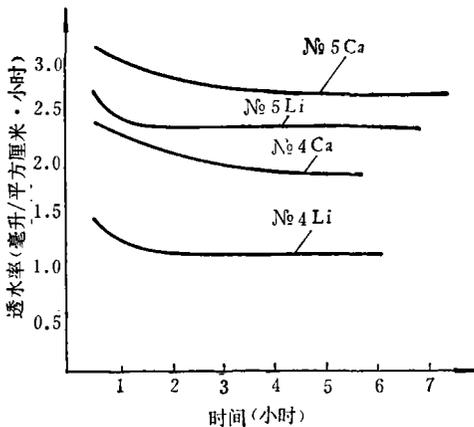


图 2 添加剂对膜性能的影响

(图中数字含义同表 2, Ca 表示添加 4%Ca(NO₃)₂·4H₂O, Li 表示添加 4%LiNO₃)

压力: 50 公斤/厘米² 进料液; 自来水
脱盐率: 99.5% 以上

参 考 资 料

- [1] S. Hara: 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, 4, 53, (1976).
- [2] PBI RO Membranes for Chromium Plating Rinse Water. "Plating and Surface Finishing" 63, 4, (1976).
- [3] Г. А. Кузнецов: Высокомолек. соед. А 12, 2711 (1974).
- [4] В. М. Савинов: Пластические Массы № 6, (1967).
- [5] 增田: 高分子 №.9 (1976).