

费 and 分解之间保持相对平衡状态, 生物的种类和数量保持相对恒定. 在这生态系统内部结构与功能的不断协调, 使生态系统显示出稳定性, 并且导致净生产力增加, 能量不断贮存, 生态系统得以发展. 但是, 重金属污染物进入生态系统后, 影响生态系统内部结构和功能, 干扰生物生产力, 危及整个系统. 陈忠余等 (1979) 研究砷对水稻田生态的影响指出, 砷污染破坏了原有以水稻占优势的生态平衡, 而由耐砷的野生植物占优势. 土壤总砷量 100ppm 以上时, 土壤结构遭到严重破坏, 失去生产力, 水稻死亡而一般无收成, 耐砷植物体内砷蓄集量明显增加, 苔藓生物膜可达 1250ppm, 散生木贼总量达 500ppm.

生态系统功能的基本生理作用是植物的光合作用、呼吸作用和养分吸收作用. 在不同环境条件下反应敏感, 当重金属进入生态系统后, 植物的光合作用和呼吸作用有明显的变化. Hampp 等指出, Pb 影响植物光合作用暗反应的酶活性, 抑制光合、呼吸和蒸腾作用. S. C. Agarwal 等对 Zn、Cu 和 Ni 毒性的生理生化研究认为, 它们能抑制叶肉细胞的叶绿素的合成, 引起退绿症, 影响光合作用过程中的电子传递, 使光合作用和呼吸作用明显

减退. Cu 和 Ni 也可影响根的发展及代谢, 抑制 Fe 的吸收和输导. Cd 抑制第 II 光化学系统的电子传递, 影响叶绿素含量, 能量转移, 增加叶肉细胞对气体的阻力, 使植物光合能力和蒸腾作用显著减弱, 同时使植物发生普遍性的老化现象, 而大大提高植物的呼吸作用, 导致生物产量降低.

参 考 文 献

- [1] C. D. Foy, R. E. Chney, M. C. White, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **29**(1978).
- [2] D. Z. Lisk, *Trace Metals in Soil. Plants and Animals, Adv. in Agronomy* **24**(1975).
- [3] 越野正义, *Science*, **45**(10), (1975).
- [4] B. Z. Siegel, S. M. Siegel, *Water, Air and Soil Pollution*, **3**(1977).
- [5] F. Wallin, *Agriculture and Environment*, **3**(1975).
- [6] C. N. Reddy and W. H. Patrick, *Journal of Environment Quality*, **6**, 3(1977).
- [7] C. N. Liang, *Environment Pollution*, **12**, 2(1977).
- [8] 陈忠余等, 砷对稻田生态系统的影响, *环境科学*, **4**, (1979).
- [9] Riccardo Riffaldi, *Water, Air and Soil Pollution*, **5**, 2(1975).
- [10] R. D. Rogers, *Journal of Environment Quality*, **5**, 4(1976).

处理含铬废水用反渗透膜材料的分子设计

王 树 森

(北京工业大学环保研究室)

一、序 言

自从 Loeb 和 Sourirajan^[1] 发现高流量的醋酸纤维素膜以来, 在过去十多年中对反渗透新型膜材料的研究取得了相当大的进展. 随着反渗透技术在处理工业废水, 特别是电镀废水方面的应用, 对膜材料也提出了更高

的要求. 1971年美国电镀协会公布了用十七种反渗透膜处理酸性及碱性电镀废水的试验结果, 随后又出现了一系列用于处理电镀废水的新膜^[2-6], 但是在研制能直接处理含铬电镀废水的反渗透膜方面, 却遇到了较大的困难. 这是因为直接处理含铬电镀废水的反渗透膜, 不但要有高的脱盐率与透水率, 而且还

要能耐强酸、抗水解,在 $\text{pH} = 1 \sim 2$ 范围内长期工作,尤其要求这种膜有很好的抗氧化性能。

要同时满足上述要求是比较困难的,因为当一种结构使得膜材料的某一方面性能有所改善时,往往造成膜材料另一方面性能的恶化。根据已经报道的资料来看,直到近几年才研究成功少数几种能基本满足上述要求、有希望用作处理含铬废水的反渗透膜材料。这当中有日本帝人公司研制的 PBIL 膜^[5]和我研究室所研制的 PSA 膜^[6]。

结构和性能是密切相关的。当人们在生产实践中发现现有的反渗透膜材料不能满足生产中所提出的要求时,势必就会设法借助于前人积累的系统知识,设计出能实现所要求机能的结构,从而有意识地去合成具有这种结构的膜材料,或寻找具有这种结构的现成材料,这就是我们进行结构研究的目的所在。

反渗透膜材料的结构有下面几种分类:

1. 大分子的链节结构 它是决定膜材料性质的最重要的因素。它不但决定膜的脱盐率、透水率等反渗透性能,还决定膜的耐酸碱性、抗氧化、抗水解性等一系列重要性质。

2. 大分子链的整体结构 它包括链的长短及链结构的规整性、链间交联、结晶能力、大分子链间作用力的大小及柔韧度。它决定膜的机械强度、加工成型的难易,对于膜的抗酸碱、抗水解性也有重要的影响。

3. 微观结构 指电子显微镜能够观察到的结构。它主要影响膜的一系列反渗透性能。

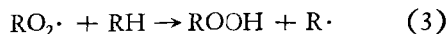
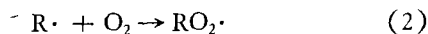
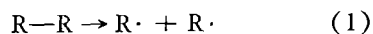
4. 宏观结构 指光学显微镜或肉眼也能观察到的结构。

本文着重讨论1,2,两种结构对膜性能的影响,从而确定处理含铬废水用反渗透膜的最佳结构。

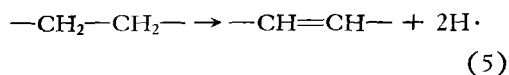
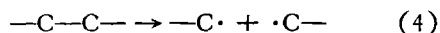
二、大分子的链节结构

1. 大分子链中芳香环比例与分子的内环化

能用作处理含铬废水反渗透膜材料的最重要条件是材料的抗氧化性。高分子材料在氧化剂作用下的降解反应,可能是使高分子的主链断裂,也可能是保持主链不变仅改变其取代基。前者称为断链反应,后者称为非断链反应。N. Grassie 在其论述聚合物降解过程化学的专著中提出^[14],大多数高聚物的氧化断链反应是从大分子链裂解生成游离基 $\text{R}\cdot$ 开始,然后游离基 $\text{R}\cdot$ 迅速和氧作用生成过氧化物 $\text{RO}_2\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ 进一步夺取分子链中 H 原子又生成新的游离基:



要抑制氧化反应的发生,首先要选择一种链节结构,使得反应(1)和(3)难以进行。对于 $\text{C}-\text{C}$ 主链的高聚物而言, $\text{C}-\text{C}$ 键易于断裂生成碳游离基,亚甲基键易于脱出氢生成氢游离基^[8]:



为使高聚物稳定而不降解,可以考虑主链中避免一长串接连的亚甲基($-\text{CH}_2-$)基团的存在,而尽量引入较大比例的环状结构,特别是芳香环。为抑制反应(3)的发生,主要办法是使 RH 中的 H 结合得牢一些,使 H 不易脱出。我们知道苯环和芳香杂环上的氢原子是结合得非常牢的,过氧化游离基很难把它拉下来。所以从这个角度来看,也应提高大分子链中苯环及芳香杂环的比例。

分子的内环化对提高材料的稳定性是有益的,因为要使这样的聚合物降解,必须破坏环形链上的两个键,这似乎比单键化合物的裂解要困难些。

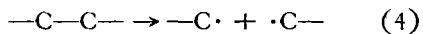
提高大分子链中芳香环的比例与分子的内环化,对材料性质另一个突出的影响是提高材料的耐热性,因为这些环状结构使聚合物链具有很大的刚性并产生大的分子间力。表 1 列出了几种典型耐热材料的结构。

表 1 典型耐热高分子

结 构	熔 点(°C)
	372
	400
	500
	560

2. 大分子链中的杂原子

如前所述, C—C 主链容易断键而生成碳游离基,成为氧化反应的先导:

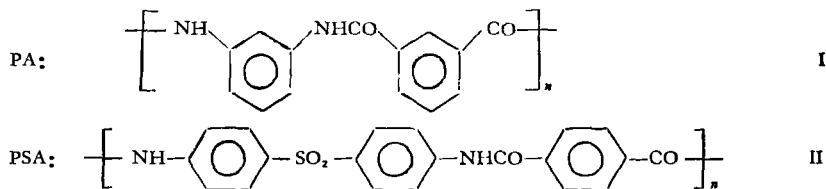


为克服 C—C 主链的这一弱点,可以用无机或半无机链来克服。

Андрьянов 根据研究无机链分子的聚合物得出结论: 形成主链的键的离子性越低,即是形成键的两个元素的平均电负性越是靠近碳原子的电负性(等于 2.5),则由这两个元素所构成键的稳定性就越高^[11]。这里给我们

提出一个问题,那就是由碳和无机元素构成主链的高分子,在其氧化断键时有可能不按游离基机理进行,而以离子机理进行。

由各种元素电负性的数据可以看出, S 的电负性和 C 一样,也是 2.5,所以在高分子主链中 C—S 键的稳定性应是很高的。根据 Андрьянов 的结论可以解释主链为苯环或杂环的高分子链中引进砒基(SO₂),使材料具有优异的抗氧化性能的事实。现比较下面一组高分子链:

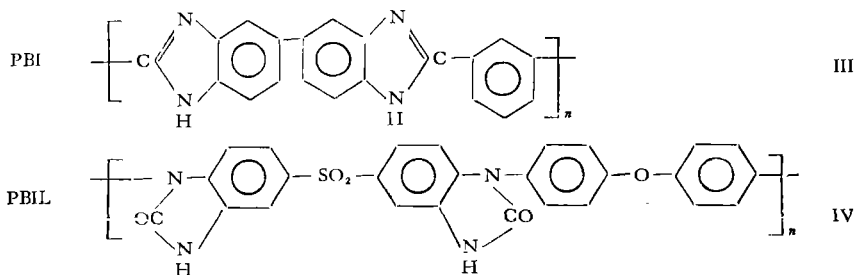


这两种分子链结构很接近,主链中都包含高比例的苯环,主要的不同在于在聚合物 I 中全是以—NHCO—键连接两个苯环,而在聚合物 II 中却有 1/3 是以—SO₂—键连接苯环。这样就使得聚合物 II 比 I 有更为优异的抗氧

化性能。以聚合物 II 为材料制成的反渗透膜,在 5g/l CrO₃ 溶液中浸泡 1776 小时后连续进行 250 小时反渗透试验,脱盐率始终稳定在 99.5% 以上^[6]。

由 PBI 膜和 PBIL 膜处理含铬废水的试

验结果,也说明了主链中引入 SO_2 基对于提高它的抗氧化性所起的重要作用。



这两种聚合物分子链都具有咪唑骨架,都表现出很好的热稳定性。最初,美国电镀协会曾选择 PBI 作为研制在高温下抗氧化反渗透膜材料。试验结果 PBI 这种膜材料与普通芳香聚酰胺膜比较起来已表现出一些进展,但还很难说能用于生产,因为在 200ppm 铬酸溶液中仅试验了三天,膜的脱盐率就由 62—65% 急剧降低到 10%^[4]。

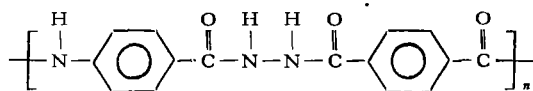
但是 PBIL 膜却表现出完全不同的结果。将 PBIL 膜在 8g/l CrO_3 溶液中浸泡 1535 小时后再进行反渗透试验,其脱盐率仍能维持 98.1%^[7]。

3. 高分子链中的“弱链节”

目前已有足够的实验事实表明,降解反应的发生容易在高分子链中“弱链节”上进行。改变聚合物的结构,使分子链中少含或不含“弱链节”,就能提高材料的稳定性。

链节中原子间键能太低往往使这个键成为分子链中的“弱链节”。原子间键能的大小与原子的电负性有关,例如电负性按 $\text{B} < \text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$ 次序增加,所以它们与 H 形成键的键能也按此次序增加: $\text{BH} < \text{CH} < \text{NH} < \text{OH} < \text{FH}$ 。一般与饱和碳形成的键键能也有同样规律: $\text{CB} < \text{CC} < \text{CN} < \text{CO} < \text{CF}$ 。但当原子具有孤对电子时,由于反键分子轨道的作用,使得 CC , NN , OO , FF 中单键键能按此次序下降。由原子间键能表^[11]可以查出 C—C 键键能为 80.0kcal/mol,而 N—N 键仅为 37.0kcal/mol, O—O 键仅为 34.0kcal/mol,所以在高分子链上,尤

其是主链上应尽量避免 O—O 键, N—N 键的存在。芳香聚酰胺-酰肼膜 (PAH):



是一种具有良好反渗透性能的膜,但其抗氧化能力甚至不及 CA 膜,其原因可能与分子链中含有 N—N “弱链节”有关。表 2 为几种膜对铬酸漂洗液稳定性的对比情况^[5]。

表 2 几种膜对铬酸稳定性比较

膜	用铬酸浸泡前		用铬酸浸泡后	
	透水率 ($\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$)	脱盐率(%)	透水率 ($\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$)	脱盐率 (%)
PBIL	14.8	99.2	15.4	98.7
PAH	28.9	94.1	/	/
CA	26.4	98.0	11.4	22.7

注 1: 铬酸浓度 CrO_3 2g/l, 浸泡时间 147hr。

2: PAH 膜浸泡两天后即毁坏。

4. 大分子链中的亲水基团

对于以水溶液为处理对象的膜透过情况而言,要求膜中有一定比例的含水量,并且溶质难以溶解在朝高分子极性基定向吸着的水中。这样,单从提高反渗透性能的角度考虑问题,一个好的膜材料应该是具有致密的、能定向吸着水分子的极性基的高分子材料。因此,我们就要考虑高分子的亲水性—憎水性的均衡。常用的非离解性亲水基有 $-\text{OR}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}-$, 离解基有 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{COO}^-$ 等。

一般来讲,增加大分子链中亲水基团的比例,可以使膜在不降低脱盐率的情况下而

提高透水率。例如日本东 V 公司在聚酰胺上附上亲水性—COOH 基,可制出比以前的聚酰胺透水率高得多的膜^[9],A. Walch 在聚酰胺和聚亚胺中取代不同程度的甲氧基,使得膜在脱盐率基本不变的情况下而水通量有不同程度的增加^[10],其实验结果如表 3 所示。

表 3 甲氧基取代程度对于聚酰胺膜和聚亚胺膜(厚度 10 μ m)反渗透性质的影响
(100atm, 3.5wt% NaCl)

膜聚合物	—OCH ₃ 的 取代程度	水通量 (l/m ² ·d)	NaCl 脱盐率 (%)
聚酰胺	0	1.3	99.8
聚酰胺	1	2.0	99.7
聚酰胺	3	4.3	99.7
聚亚胺	0	4.8	99.8
聚亚胺	1	13.5	99.7
聚亚胺	2	31.2	99.7

但是,极性基的增加往往造成膜的抗水解性能变差。以聚酰胺为例,它的酰胺基

$$\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$$
 的极性表明它对各种极性试剂比较敏感,它在酸、碱、水等作用下易被破坏。水解速度取决于水解剂的特性、水解条件及大分子链的结构。一般来讲,像醋酸纤维素那样的直链结构对水解的抵抗能力是较差的,所以被处理溶液的 pH 值允许范围较窄,允许使用温度也较低(表 4)。而像芳香聚酰胺那样含苯环的结构,在低温下对水解是比较稳定的,在不加热的情况下,水对它基本没有作用,提高温度水解速度才迅速上升。至于像聚苯并咪唑这样的结构,则可以承受与酸或碱一起长时间加热,而分子链基本不受破坏。

表 4 不同膜类型所允许使用的 pH 值范围及温度范围

膜类型	允许的 pH 范围	允许的温度范围	允许的残余 Cl ₂ 含量
二醋酸纤维素	5.0—6.5	<32℃	0.5ppm
三醋酸纤维素	6.0—8.0	<35℃	0.5ppm
芳香聚酰胺	4.0—9.0	<45℃	0

三、大分子链的整体结构

1. 分子量和分子量分布

控制分子量的主要目的是为了控制强度。对于反渗透膜而言,因为要承受数十(kg/cm²)乃至一百多(kg/cm²)的压力,所以保持膜材料的一定强度是重要的。一般来讲,许多聚合物在平均聚合度等于 200 之前,强度随分子量增加而增加,而平均聚合度高于 200 时,则强度增加很少。

高聚物的多分散性对机械强度的影响也是显著的。若高聚物中含有相当数量的低分子量级份(聚合度低于 100—150),则其多分散性对机械性能的影响颇为剧烈。当低分子量级份高达 10%~15% 时,在一般情况下其机械性能将显著降低。

此外,分子量高低对膜的制备工艺、对膜性能也有影响。分子量太低使得铸膜液粘度太低,给流延法制膜带来很多困难。分子量太高使得铸膜液粘度太高,给填充剂的均匀分散、溶剂的均匀蒸发都带来不利,这样也难以制得具有高反渗透性能的不对称膜。

2. 分子链间的相互作用力

分子链间的相互作用力包括色散力、定向力(极性分子间的力)、诱导力和氢键。在分子间相互作用的力中,氢键具有特殊的地位。氢键的产生是由于未共享电子对占据杂化轨道,使轨道密度中心不与核重合从而产生偶极,偶极的一个作用是使氢和某个电负性很强的原子 X 之间的极性键按 $\text{H}^{\delta+}\text{—X}^{\delta-}$ 方式被极化,而构成产生氢键的条件。所以中性分子之间的氢键,只是当“给予体”有未共享电子对占据杂化轨道,和“接受体”有一个很强的电负性基团连接到氢时,这类键才是强的。故一般形成氢键仅由第二周期元素(如 N、O 等)作为电子给予体。氢键的强弱和元素电负性及原子半径大小有关, $\text{F—H}\cdots\text{F}$ 是最强的氢键, $\text{O—H}\cdots\text{O}$ 次之, $\text{O—H}\cdots\text{N}$ 又次之,而 C—H 一般不能构成

氢键。从反渗透膜的透过机理来看,希望构成膜的大分子链能使 H_2O 分子依靠氢键定向吸着,所以在分子链中应含有 N, O 等元素。

大分子链间形成氢键对膜材料的影响有利有弊。第一,对膜材料的耐热性能有好的影响,例如聚合物链中引进酰胺基— NHCO —形成的聚酰胺,使熔点急剧提高,就是与高分子链之间相互作用力的增加有关。第二,对膜材料的机械强度也有好的影响,因为链间的相互作用力越大,破坏聚合物所需的附加力也就越大。在纤维素及聚酰胺中就是因氢键的形成而使其具有较大的机械强度。第三,对膜的反渗透性能却有不良影响。氢键有两个与一般范德华力不同的特点,即它的饱和性和方向性,所以要提高膜的反渗透性能,就应尽量避免大分子间氢键的形成,以使亲水基有效地发挥作用^[12]。

3. 结晶性

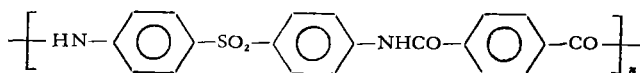


表 5 PSA 的典型同分异构体

单元链节的形式	形成结晶倾向	反渗透性能
$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	无	一般
$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-$	无	一般
$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CO}-$	无	一般
$-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	有	较好

应用膜的氢键理论对这一现象也许会有更好的解释。根据氢键理论对膜传递行为的解释,大分子链中亲水基越是充分有效地发挥其作用,膜的反渗透性能就越好。当大分子链间相互规则排列,以致于使这部分形成结晶并伴随着大分子链之间形成氢键,使分子

高聚物的结晶性对它的一系列物理性能如强度、耐热性等都有影响。对于制备反渗透膜的材料而言,结晶性对反渗透性能也有影响。

R. E. Kesting^[13] 应用织态结构模型描述反渗透膜的传递行为,他的结论是高度结晶的聚合物膜其渗透能力通常要比无定形聚合物膜为低,这是由于渗透物不能溶解在结晶区域内,物质传递仅发生在无定形区域内,这样增加结晶程度不仅减少了通过这种物质有效的无定形结构的体积,而且增加了通过膜时通路的弯曲程度。R. E. Kesting 的解释是建立在膜的溶解——扩散机理的基础之上的,应用这一机理可以解释许多实验现象,但是有些实验现象用溶解——扩散机理就难以解释。例如我们在研究 PSA 膜的过程中,发现在它的所有同分异构体中,只有具有结晶倾向性的下述同分异构体才有最好的反渗透性能:

链的亲水基不能充分与水结合,所以造成反渗透性能的下降,这就是高度结晶的聚合物膜反渗透性能不好的原因。但是如果大分子链的排列过于无规,使得同一大分子链中一部分链段与另一部分链段重叠交叉,而形成分子内氢键时,也同样使分子链上的亲水基

不能充分发挥作用,也会造成反渗透性能的降低。因此,从充分发挥分子链上亲水基作用的角度来看,大分子链的过于规整排列或过于无规排列都是不利的,其最佳状态是使得大分子链既不能形成分子间氢键,又不能形成分子内氢键。

上述 PSA 同分异构体和其他同分异构体比较起来它有较高的分子对称现象(表 5),这种对称分子使得聚合物单元网目容易形成有规则的排列,所以不易形成分子内氢键。如果我们控制制膜条件,使得这种规则排列还达不到构成结晶也不能形成分子间氢键,这样我们就有可能获得较好的反渗透性能。

以上我们分析了膜材料结构与性能的关系,提出制备抗氧化、抗水解、耐酸碱、并有良好反渗透性能所应有的结构。但是高分子物性与结构,结构与合成条件之间并不是单纯的相互关系,而是以多次元因素混杂着。因此,即使确定了某物性和结构之间的相互关系,大多也只能在狭隘的条件下成立。更何况对某物性和结构间关系还没作全面的研究。所以在多次元因素混杂时,只有结合具体情况进行分析找出控制因素,才能达到预期的效果。

四、小 结

能够抗氧化、耐水解、耐强酸,并有较好反渗透性能的高分子膜材料应具有下述结构:

1. 大分子主链中应有较高比例的苯环或芳香杂环;
2. 大分子主链中应尽量避免—C—C—

键,而代以半无机链;SO₂基引入主链对提高材料抗氧化性有明显作用。

3. 大分子主链中应尽量避免键能很低的—O—O—键,—N—N—键等“弱链节”。

4. 在保证膜材料抗水解性能的前提下,适当增加分子链中亲水基比例。

5. 分子量分布尽可能窄一些,分子量大小要适中,以保证足够的机械强度并有好的成膜性能。

6. 大分子链的刚性和排列的规整程度,应使得既不能形成分子间氢键,又不能形成分子内氢键。

参 考 文 献

- [1] Loeb, S. et al., UCLA Report No. 60—61, (1961).
- [2] L. T. Rozelle, C. V. Kopp, Jr, K. E. Cobian; New Membranes for Reverse Osmosis Treatment of Metal Finishing Effluents.
- [3] Petersen, R. J. et al.: *Plating and Surface finishing*, 63, 6(1976).
- [4] Popular article from AES Project 37, Plating and Surface finishing, vol 63, No. 4, (1976).
- [5] Shigeyoshi Hara, et al., *Desalination* 21, 2(1977).
- [6] 北京工业大学环境保护研究室: *环境科学* № 3 (1978).
- [7] 横山晴一: *日本海水学会志* 32, № 3(1978).
- [8] Thomas, C. R., *British plastic* 38, No. 1, (1965).
- [9] Endo, R., 5th Intern. Symp. On Fresh water from the sea, 4, 31(1976).
- [10] Walch, A., *J. Polymer Sci., Polymer Letters Edition*, 13, 701(1975).
- [11] Kopunak, B. B. et al., *Vcnexu Xumuu*, № 12 (1964).
- [12] 增田: *高分子* № 9(1976).
- [13] R. E. Kesting: *Synthetic Polymer Membranes*.
- [14] N. Grassie: *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*.