

- [2] 秦皇岛环境保护研究所, 渤、黄海污染监测方法, 66 (1978).
- [3] Deitz, F. D., *J. Ass. Off. Analyt. Chem.* **56**, 3, 378 (1973).
- [4] Butler, P. A. et al., *Methods of detection, mea-*

surement and monitoring of pollutants in marine environment, 101—112, ed. by Ruivo., London, Fishing News (Books) Ltd. (1970).

[5] Haug, A., S. Melsom, and S. Omang *Environ. Pollut.* **7**, 179—192 (1974).

磺化聚砜反渗透膜特性的研究

沈 颖 冯宝和 刘忠洲

(中国科学院环境化学研究所)

磺化聚砜反渗透膜(简称 SPS 膜)是一种离子型反渗透膜。近年来,随着反渗透技术的迅速发展,已有不少报告提到具有优良性能的离子型反渗透膜^[1-3],也有一些文献提出了离子型反渗透膜的溶质脱除机理^[4],但关于 SPS 膜特性研究的文献尚未见到。有关聚砜磺化和制膜研究已有文章阐述^[5],本工作的目的是考察 SPS 膜的基本特性及其规律,为使该膜付诸实际应用提供一些必要的依据。

实 验

1. 试剂(略)

2. 实验步骤

进行各种溶质试验的步骤是:(1) NaCl 对照试验;(2) 用自来水清洗至系统内溶液电导与自来水电导相同;(3) 用 500 毫升待试溶质的原液清洗;(4) 正式试验。

采用的脱盐池为空腔式无导流板评价池。有效膜面积 18cm^2 , 高压泵为单柱塞式, 流量为 40 升/小时。除特别说明外, 操作压力为 40kg/cm^2 , NaCl 原液温度 25°C , 浓度约为 5,000ppm, 透水率按通常方法计算, 脱除率按原液和透过液的电导(或浓度、折光指数)计算。

3. 检测方法

(1) 无机盐电解质均用 DDS-11 型电导

仪测定电导值。

(2) HAc 用酸碱滴定法测定浓度, H_3BO_3 按文献[6]介绍的方法测定浓度。

(3) 己内酰胺用插入式折光仪测定折光指数^[7]。

结 果 与 讨 论

1. 操作压力对 SPS 膜性能的影响

图 1 表明, 在给定的原液浓度和温度条件下, 在实验范围内, 透水率与压力成正比, 压力从 10kg/cm^2 增至 60kg/cm^2 时, 透水率几乎增加了 10 倍。脱除率——压力曲线中间有一最大值, 波动范围约 6%。

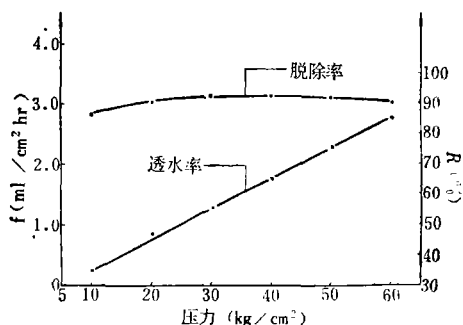


图 1 压力对 SPS 膜性能的影响

2. 原液浓度对 SPS 膜性能的影响

图 2 给出了原液浓度对 SPS 膜性能的影响。由图可知, 在实验范围内, 在给定的压力和温度下, 透水率和脱除率都随原液浓度的

增加而呈线性下降。当原液浓度由 0.1% 增至 3.0% 时, 透水率约降低 50%, 脱除率约降低 30%。一般认为, 反渗透膜透水率与膜两侧有效压力差有关, 即 $f = A(\Delta p - \Delta \pi)$ (式中 f 为透水率, A 为与膜厚等有关的常数, Δp 为膜两侧实际压力差, $\Delta \pi$ 为膜两侧渗透压差)。因为渗透压随原液浓度增加而增加, 所以根据上式很容易解释透水率随原液浓度增加而下降的结果, 同时, 这也解释了图 1 中透水率随膜两侧实际压力差升高而增加的结果。

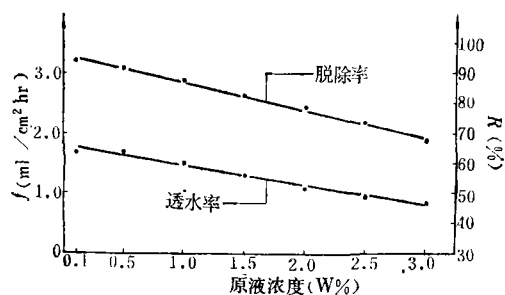


图 2 原液浓度对 SPS 膜性能的影响

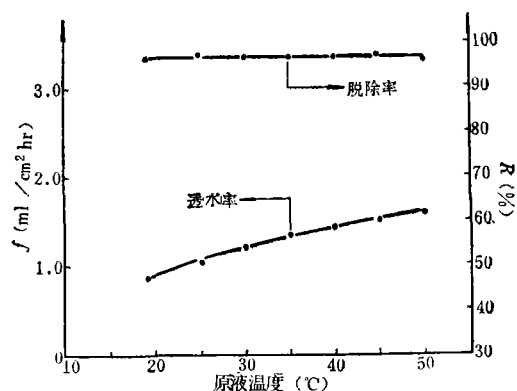


图 3 原液温度对 SPS 膜性能的影响

对于脱除率, 按 J. W. Hevven 等人提出的 1—1 价型电解质除盐公式

$$R = 1 - C_0/x$$

(式中 R 为脱除率, C_0 为原液浓度, x 为固定电荷密度, 对同一膜来讲 x 是常数) 也可以解释其随原液浓度增加而下降的结果。

3. 原液温度对 SPS 膜性能的影响

原液温度对膜性能的影响由图 3 表明。

表 1 SPS 膜对各种无机盐的脱除率和透水率次序*

脱除率				
次序	溶 质	阳、阴 离子价数	浓度 ppm × 1,000	R 差 (%)
1	Na ₂ SO ₄	12	10	8.0
2	MgSO ₄	22	10	7.0
3	ZnSO ₄	22	10	4.2
4	CdSO ₄	22	10	2.7
5	CuSO ₄	22	10	2.4
6	NiSO ₄	22	10	2.4
7	NaCl	11	5	0
8	NiCl ₂	21	10	-2.2
9	NaNO ₃	11	5	-3.9
10	ZnCl ₂	21	10	-5.6
11	CuCl ₂	21	10	-7.7
12	NH ₄ Cl	11	5	-9.8
13	CdCl ₂	21	10	-21.8

透水率				
次序	溶 质	阳、阴 离子价数	浓度 ppm × 1,000	f 差 (%)
1	NH ₄ Cl	11	5	13.9
2	NaCl	11	5	0
3	Na ₂ SO ₄	12	10	-5.4
4	NiSO ₄	22	10	-17.0
5	NaNO ₃	11	5	-21.8
6	CdCl ₂	21	10	-23.4
7	CdSO ₄	22	10	-27.8
8	CuSO ₄	22	10	-29.7
9	ZnSO ₄	22	10	-38.2
10	MgSO ₄	22	10	-41.4
11	CuCl ₂	21	10	-42.4
12	ZnCl ₂	21	10	-43.9
13	NiCl ₂	21	10	-49.1

* 表中数据均为 3—6 张膜的平均脱除率和透水率。

在给定的压力和原液浓度下,原液温度由 18℃ 升至 50℃,透水率上升 80% 多,脱除率略有下降。

4. SPS 膜对一些无机溶质和有机溶质的脱除性

为考察 SPS 膜对无机溶质和有机溶质的脱除性,我们根据一些工业废水的主要污染成分选择了十七种溶质进行了试验,结果分列于表 1 和表 2 中。两表中所列性能数据 ($R_{\text{差}}$ 、 $f_{\text{差}}$) 采用各溶质性能 ($R_{\text{溶质}}$ 、 $f_{\text{溶质}}$) 与

对应的 NaCl 性能 (R_{NaCl} 、 f_{NaCl}) 相差的百分数来表示是为了便于对各次试验进行统一比较。即:

$$R_{\text{差}}(\%) = \frac{R_{\text{溶质}} - R_{\text{NaCl}}}{R_{\text{NaCl}}} \times 100\%$$

$$f_{\text{差}}(\%) = \frac{f_{\text{溶质}} - f_{\text{NaCl}}}{f_{\text{NaCl}}} \times 100\%$$

如果 $R_{\text{差}}(\%)$ 或 $f_{\text{差}}(\%) > 0$, 则表示膜对该溶质的脱除率或透水率高于对照的 NaCl 的脱除率或透水率;如果 < 0 , 则表示膜对该溶

表 2 SPS 膜对其它溶质的脱除率和透水率*

溶 质	浓 度 (ppm)	性 能			
		溶 质 性 能		与 NaCl 相差百分数	
		R (%)	f (毫升/厘米 ² ·时)	$R_{\text{差}}$ (%)	$f_{\text{差}}$ (%)
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,000	96.6	1.48	1.0	23.3
CH ₃ COOH	5,000	40.5	1.38	-57.7	-24.6
CH ₃ COONa	5,000	95.5	2.70	3.4	-1.8
H ₃ BO ₃	5,000	31.9	1.83	-61.5	-23.1
己内酰胺	5,000	96.9	0.52	-1.3	-53.6

* 表中所列性能数据均为 3—6 张膜性能的平均结果。

表 3 SPS 膜的耐酸、碱性和耐氧化性试验结果

类 别	批 次	浸泡介质与浓度	浸泡不同时间后膜的脱除率 $R(\%)$ *				
			36 天	60 天	84 天	120 天	204 天
对 照		NaCl	90—95				
耐 酸 性	P-A	0.1N HCl	90.0	91.0	—	—	—
耐 碱 性	P-B	0.1N NaOH	91.5	—	90.2	—	90.1
	P-II	0.5N NaOH	91.9	—	—	94.3	—
耐氧化性	P-III	5g/lK ₂ Cr ₂ O ₇ 0.5g/lH ₂ SO ₄	96.9	—	—	94.9	—
	P-IV	5g/lCrO ₃ 0.5g/lH ₂ SO ₄	96.6	—	—	94.7	—
	P-V	15g/lCrO ₃ 1.5g/lH ₂ SO ₄	88.9	91.4	—	—	—

* 表中数据均为 2—6 张膜的试验结果。

质的脱除率或透水率低于对照的 NaCl 的透水率或脱除率;如果等于 0, 则认为二者的脱除率或透水率相等。

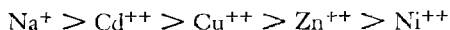
现将表 1 和表 2 所列结果归纳如下:

(1) SPS 膜对无机盐的脱除率基本上取决于组成该盐的离子价数。阴离子价数高的脱除率亦较高。如对硫酸盐的脱除率均高于对氯化物的脱除率。

(2) 对同一阳离子而言, 除个别例外, 一般其硫酸盐比其氯化物透水率高。对不同阳离子而言, 二价离子的透水率较一价离子的透水率低得多。硫酸盐本身的透水率次序为:



相应的氯化物的透水率次序为:



就其阳离子而言, 除 Ni 外, 二者的次序是相同的。

(3) 由 HAc 和 NaAc 的试验结果可知, 离解度小的有机酸的脱除率比其盐低得多。

(4) 许多种膜对 HAc 和 H_3BO_3 的脱除率都不甚理想, 如 CA 膜就很低^[9,10], NS-100、NS-200 膜、芳香聚酰胺膜^[10]、PA-300 膜^[11]等也不是很高。我们的试验结果也类似。

(5) SPS 膜对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2CrO_4 也有较好的脱除性。

(6) SPS 膜对己内酰胺的脱除率较高, 但与 NaCl 相比透水率下降甚多, 一般约低一倍。

5. SPS 膜的耐酸碱性和耐氧化性

我们将同一批以同样条件制备的 SPS 膜任意混合后分成几组, 分别浸泡在一定浓度的酸、碱和氧化性介质中。待一定时间后取出, 在 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下, 用 25°C 、 $5,000\text{ppm}$ 的 NaCl 水溶液评价膜性能。其结果列于表 3 中。

由表可知, SPS 膜在一定浓度的酸、碱和氧化性介质中较长时间浸泡后, 其性能未有明显变化。因此可以说, SPS 膜具有很好的耐酸、碱和耐氧化性。

结 论

1. 根据目前我们所制备 SPS 膜的特点, 操作压力选择在 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 较为适宜。可兼顾较高的透水率和脱除率以及较低的能量消耗。

2. 透水率随原液温度升高而直线上升, 而脱除率下降不多。在对脱除率要求不十分严格的情况下, 采用较高的原液温度可获得较高的透水率。从这个意义上讲, 对处理高温废水(如印染废水)是颇为适宜的。

3. 透水率和脱除率均随原液浓度增加而呈线性下降, 且幅度较大。因此 SPS 膜处理较稀溶液是有利的。

4. SPS 膜对一些无机盐类溶质的脱除效果与组成该盐的离子价数有关, 一般阴离子价数高者脱除率亦较高。对同一阳离子而言, 多数其硫酸盐的透水率比其氯化物高。对不同阳离子而言, 二价阳离子的透水率比一价阳离子的透水率低。

5. SPS 膜的耐酸、碱和氧化性都很好。

SPS 膜的上述性能不仅为其展示了比较广泛的应用前景, 而且也为化学清洗提供了方便, 特别在工业废水处理方面是颇有希望的。

本工作得到刘福谅同志的热情指导, 用于制膜的磺化聚砜原料是由刘双进、续曙光同志提供的, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Quentin, J. P., et al., 5th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, 4, 157 (1976).
- [2] Kimura, S. G., Ind. Eng. Prod. Res. Develop., 10, 355 (1971).
- [3] 井川 学, 日海水会志, 31, 52 (1977).
- [4] 井川 学, 表面, 16, 399 (1978).
- [5] 沈颖等, 海水淡化, 2, 77(1980).
- [6] I. M. 柯夫, V. A. 斯登格, 容量分析, 第 2 卷, 195 页, 科学出版社 (1964).
- [7] 北京合成纤维实验厂, 锦纶生产, 318 页, 石油化工出版社, (1976).

- [8] Heuven, J. W., and E. K. Blobaum, *Desalination*, 14, 229 (1974).
- [9] Cadotte, J. E., and L. T. Rozelle, *Research and Development Progress Report*, No. 927, 29 (1972).
- [10] Cadotte, J. E., K. E. Cobian et al., *OWRT/S-76/40 58* (1976).
- [11] Riley, R. L., R. L. Fox; C. R. Lyons et al., *Desalination*, 19, 113 (1979).

反 渗 透 复 合 膜 研 究*

——I. 聚砜支撑膜制备因素的初步考察

邵守兰 王英浩 郑领英

(中国科学院大连化学物理研究所)

六十年代后期,在反渗透膜的研制上,除原有的不对称膜外,出现了一种由多孔支撑膜和超薄脱盐层组成的复合膜^[1-3]。这种膜从实验室研制、中间试验到工业应用发展都很快。1978年底在沙特阿拉伯吉达市建成的世界最大反渗透海水脱盐工厂(日产淡水3.2百万加仑)就是使用PA-300型号的复合膜。拟用于科罗拉多河水淡化的Yuma脱盐工厂(日产淡水100百万加仑)的反渗透膜是LP-300型号复合膜。有的研究者认为,复合膜是一种最新的,最有希望的海水淡化用反渗透膜^[4]。

多种性能优良的反渗透复合膜大都采用聚砜作支撑膜。为了研制性能优良的复合膜,我们初步考察了聚砜支撑膜的几个制备因素对NS-200膜性能的影响。

一、实 验 部 分

1. 聚砜铸膜液是以14.3%干燥聚砜和14.3%甲基溶纤剂及溶剂二甲基甲酰胺在加热搅拌下溶解而得。铸膜液用2305色谱仪分析^[5],谱图见图1。

2. 聚砜膜用自制的半自动刮膜机制备。

3. NS-200超薄层的配方见表1。将聚砜膜在上述溶液中浸泡5分钟,取出后放入烘箱内,在150℃下放置15分钟,制得的NS-

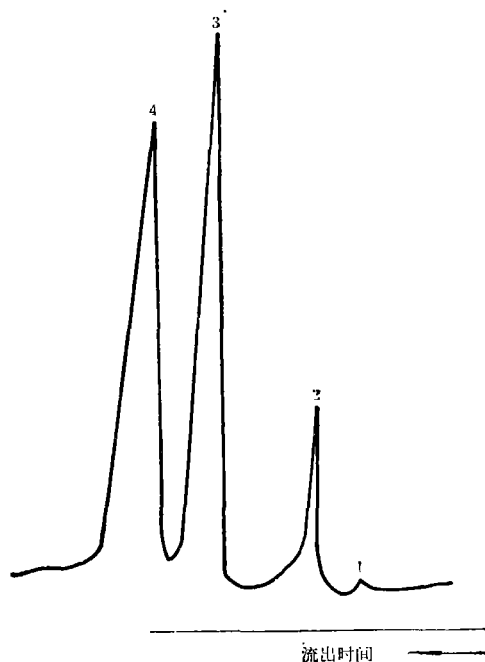


图1 聚砜料液色谱图(水含量小于50ppm)

1—H₂O峰; 2—乙二醇独甲醚;
3—DMF峰; 4—DMAC峰。

表1 NS-200超薄层的配方

组 份	聚乙二醇 (分子量20000)	水	异丙醇	硫酸	糠醇
重量%	1.0	75.0	20.0	2.0	2.0

* 参加工作的还有: 梁艳萍、刘德波、田福聚、孙明基。