

[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. 聚砒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<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4]</sup>。

多种性能优良的反渗透复合膜大都采用聚砒作支撑膜。为了研制性能优良的复合膜,我们初步考察了聚砒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. 聚砒铸膜液是以14.3%干燥聚砒和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<sup>[5]</sup>,谱图见图1。

2. 聚砒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。将聚砒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-

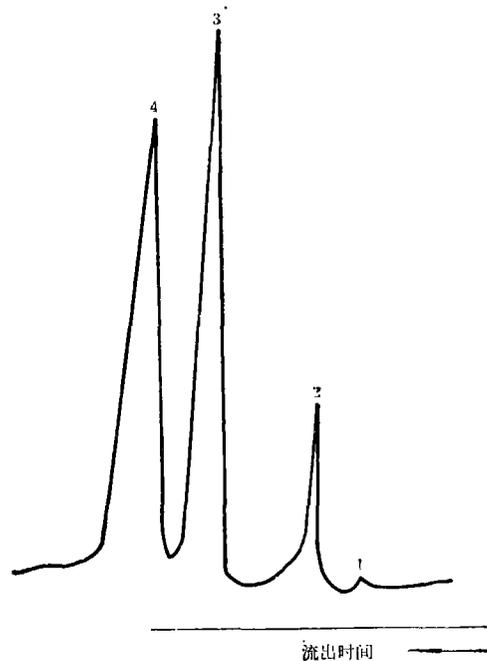


图1 聚砒料液色谱图(水含量小于50ppm)

1—H<sub>2</sub>O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。

200 复合膜正面为有光泽的黑色,背面灰色。

我们发现未经加热、在室温下放置的糠醇-硫酸醇水溶液或浸泡过此溶液的聚砜膜会逐渐变色,对比在室温放置的糠醇-硫酸甲醇溶液的红外谱图与纯糠醇的红外谱图(图 2),发现在  $1500\text{cm}^{-1}$ ,  $1150\text{cm}^{-1}$  位置的糠醇特征峰消失了。(仅  $1150\text{cm}^{-1}$  有可察觉的痕迹),说明硫酸催化糠醇的聚合反应在室温已开始进行。

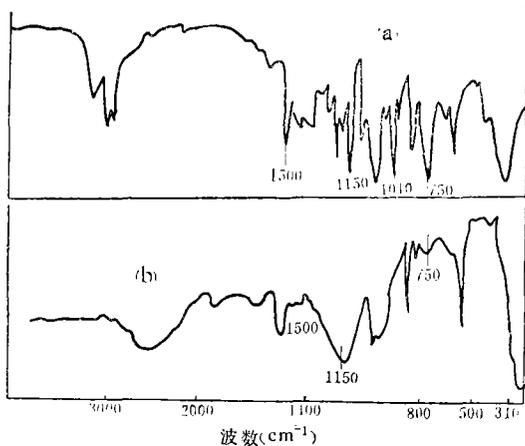


图 2 红外光谱图

a——纯糠醇的红外谱图 b——硫酸:糠醇:甲醇  
为 1:1:10 的红外谱图

4. 用日制 JEM-100B 电子显微镜及本所设计制造的反渗透评价仪和低压 (1.4 公斤/厘米<sup>2</sup>) 渗透池装置<sup>[7]</sup>,测定和评价聚砜支撑膜及 NS-200 复合膜的其它性能。

## 二、结果和讨论

(一) 聚砜原料对 NS-200 复合膜性能的影响

将上海天山塑料厂和大连塑料一厂生产的聚砜以同样工艺条件制备支撑膜和 NS-200 复合膜,发现由于产地和比浓粘度的不同,所得的 NS-200 膜的反渗透性能差别较大(见表 2)。

表 2 结果表明:(1)上海天山塑料厂和大连塑料一厂生产的聚砜,虽然外观、比浓粘

表 2 不同聚砜料对 NS-200 膜的影响

产 地	比浓粘度	外 观	NS-200 膜性能	
			透水率 (gfd)	脱盐率 (%)
上海天山	0.45	浅褐色造粒	16.6	95.8
上海天山	0.53	浅褐色造粒	13.0	99.3
上海天山	0.57	白色微粒	12.1	98.9
上海天山	0.62	白色微粒	10.8	99.0
上海天山	0.66	白色微粒	9.8	96.5
大连一塑	0.55	白色微粒	9.4	85.6
大连一塑	0.59	白色微粒	8.0	88.3

[注]: 35000ppm NaCl 水溶液,操作压力  $70\text{kg}/\text{cm}^2$ ,下同。

度相近,但用它们做的支撑膜强度有差别,而且 NS-200 复合膜的反渗透性能差别也很大。上海天山塑料厂生产的聚砜,分子量和分子量分布基本上接近美国进口的 P-1700 和 P-3500 聚砜样品。所以我们选用了上海产的聚砜。(2)上海聚砜随着比浓粘度的增加,透水量有所下降,比浓粘度为 0.45 的聚砜制成的支撑膜,机械强度较差。为了制得具有一定机械强度的复合膜,比浓粘度以 0.53—0.62 较为合适。

### (二) 铸膜液中聚砜含量的影响

铸膜液中聚合物浓度是影响膜性能的主要因素之一。为了排除第三组份的干扰,我们采用聚砜-二甲基甲酰胺的铸膜液进行了对比考察。结果如表 3 所示。随着聚砜浓度的增加,NS-200 膜的透水率明显下降。为了获得高脱盐率的膜,铸膜液中的聚砜含量以 14% 左右比较合适。

表 3 聚砜含量的影响

铸膜液中聚砜含量 重量(%)	NS-200 膜性能	
	透水率 (gfd)	脱盐率(%)
17.0	3.0	91.5
14.3	5.1	97.3
12.0	10.0	85.1

(三) 甲基溶纤剂(乙二醇独甲醚)的影响

甲基溶纤剂是聚砜支撑膜行之有效的添加剂。我们选用两种不同铸膜液配方进行对比,它们的组成分别为:(1)聚砜 14.3%,甲基溶纤剂 14.3%的二甲基甲酰胺溶液。(2) 14.3% 聚砜的二甲基甲酰胺溶液。以上两种配方所制得的聚砜支撑膜均在含 2% 二甲基

甲酰胺、0.5% 十二烷基磺酸钠水溶液中凝胶成膜。用这两种聚砜支撑膜制备的 NS-200 复合膜的反渗透性能及膜背面孔结构见表 4 和图 3 及图 4。

从表 4 可看出采用适量甲基溶纤剂的聚砜铸膜液有利于提高制成的 NS-200 膜的透水率。

表 4 甲基溶纤剂的影响

聚砜膜 配 方	聚砜膜的渗透量* (gfd)	NS-200 膜性能	
		透水率 (gfd)	脱盐率 (%)
配方(1)	344	19.9	98.6
配方(2)	37	7.1	95.0

\* 聚砜膜的渗透量是在低压渗透池测定 3 分钟的结果,下同。

表 5 凝胶浴温度的影响

凝胶浴温度 (°C)	聚砜膜渗透量 (gfd)	NS-200 膜性能	
		透水率 (gfd)	脱盐率 (%)
3	—	9.3	99.3
7	288	—	—
28	344	12.0	99.0
50	406	14.2	99.3

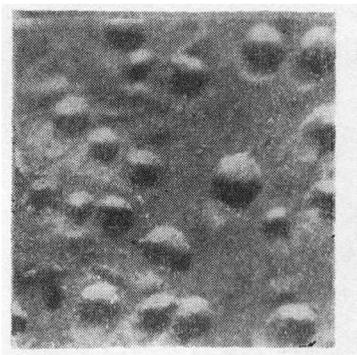


图 3 配方(1)

NS-200 膜背面光学显微镜图相 (×100)

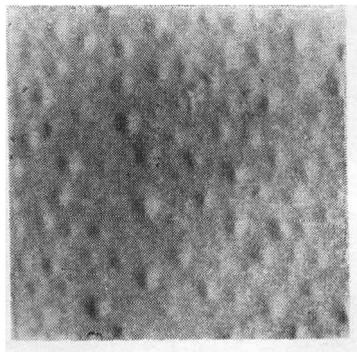


图 4 配方(2)

NS-200 膜背面光学显微镜图相 (×100)



图 5 聚砜膜断面扫描电镜图相 (浴温 7°C)  
(×1000)



图 6 聚砜膜断面扫描电镜图相(浴温 28°C)  
(×700)



图7 聚砒膜断面扫描电镜图相(浴温 50°C)  
(×500)

#### (四) 凝胶浴温度影响

我们考察了 3°C, 7°C, 28°C 和 50°C 的水凝胶浴温度对聚砒膜本身渗透量和对制成的 NS-200 膜性能的影响结果如表 5 所示。

图 5、图 6、图 7 是三种不同凝胶浴温度下制成的聚砒支撑膜的断面扫描电镜图相。可以看出, 温度从 50°C 降至 7°C, 聚砒支撑膜结构趋向致密。它的渗透量随之下降。表 4 的结果指出, 随着凝胶浴温度由 3°C 升至 50°C, NS-200 膜仍能保持 >99% 的高脱盐率下, 透水率由 9gfd 增至 13gfd。

#### (五) 凝胶浴中沉淀剂的影响

用同一聚砒铸膜液, 在不同沉淀剂中制备支撑膜。它们的反渗透性能见表 6。

表 6 结果表明, 在制备聚砒支撑膜的凝胶浴中加入一些表面活性剂, 可以使 NS-200

膜的透水率有不同程度的提高。有趣的是它与沉淀剂的表面张力之间存在着一定的联系。沉淀剂(1)的表面张力几乎为沉淀剂(4)的两倍。可能表面张力的变化影响着铸膜液中溶剂与沉淀剂的交换, 引起了聚砒支撑膜孔结构的变化。

### 三、小 结

(1) 不同产地和不同比浓粘度的聚砒高分子; 不同的铸膜液浓度和组成以及不同的凝胶条件和沉淀剂组成所制得的聚砒膜具有不同的孔结构和透水性能。用这些支撑膜在相同工艺条件下制备的 NS-200 复合膜, 其性能亦有较大差异。

(2) 实验证明 NS-200 复合膜的反渗透性能受聚砒支撑膜的影响很大。采用聚砒膜结构与复合膜性能相结合的考察方法, 可能有利于直接关联两者的关系。

(3) 糠醇-硫酸体系的红外光谱结果说明, NS-200 复合膜在制备过程中, 硫酸催化糠醇的聚合反应在室温下就已经开始。

(4) 在合适的工艺条件下, 获得了在 70kg/cm<sup>2</sup> 操作压力下, 对 35000ppm 氯化钠水溶液, 脱盐率大于 98.6%, 透水率超过 13gfd 的 NS-200 复合膜。

顾长立同志对本工作给予热情帮助与指导, 红外光谱图由辛勤同志协助测定, 作者一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Lonsdale, H. K., *Desalination*, **13**, 317 (1973).
- [2] Riley, R. L., H. K. Lonsdale, C. R. Lyons and Merten, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2143 (1967).
- [3] Francis, P. S., Fabrication and Evaluation of New Ultra Thin Reverse Osmosis Membranes, O. S. W. Res. Develop. Progr. Rept. No. 177 (1966).
- [4] Channabasappa, K. C., et al. (U.S.A.), States of Sea Water Reverse Osmosis Membrane Process Technology, *Proc. 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea*, **4**, 267—291

表 6 沉淀剂的影响

沉 淀 剂*	NS-200 膜性能	
	透水率 (gfd)	脱盐率 (%)
(1) 水	10.3	99.3
(2) 2%DMF, 0.5% 洗衣粉及水	12.4	99.0
(3) 2%DMF, 0.5% 十二烷基磺酸钠及水	15—18	98.8
(4) 2%DMF, 0.5% 十二烷基磺酸钠及水	13—21	99.0

\* 凝胶浴温度为 28°C。

(1976).

[5] 朱瑞芝, 水处理技术 1, 33-35 (1981).

[6] Cadotte, J. E., et al., In-Situ-formed Con-

densation Polymers for Reverse Osmosis Membranes, PB-248670 (1975).

[7] 陈加彦, 海水淡化, 1, 16-19 (1978).

### 大气采样机校正方法的商榷\*

郑 龙 翔    林 丽 英

(江苏省环境科学研究所)

监测大气质量的标准方法已在全国试行, 我们在运用中发现所推荐的采样机流量校正方法(图1)误差较大, 值得商榷. 该法认为“采样管阻力一般在 60mmHg 以下, 对流量影响可忽略不计”<sup>[1,2]</sup>. 我们在校正流量计过程中发现采样管阻力对流量可产生 16.5—61.6% 的误差(表1), 是不可忽视的.

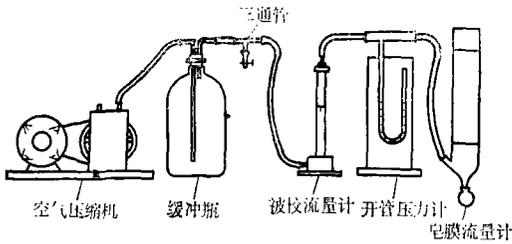


图1 文献 [1, 2] 推荐的采样机流量校正方法

表1 采样管阻力对流量产生的误差

流量计刻度	800	650	500	400
$Q_{\Delta P_0}$ (ml/分)	695	542	395	297
$Q_{\Delta P_{50}}$ (ml/分)	430	360	315	255
$(Q_{\Delta P_0} - Q_{\Delta P_{50}})/Q_{\Delta P_{50}}(\%)$	61.6	50.6	25.4	16.5

注:  $Q_{\Delta P_0}$ ——采样管阻力为 0 时的流量;  
 $Q_{\Delta P_{50}}$ ——采样管阻力为 50cm 水柱高时的流量.

#### 一、实验方法和结果

为了探讨这个问题, 我们进行了如下的实验:

##### (一) 采样管阻力和流量的关系

现有的采样机装置如图 2 所示\*\*. A 端

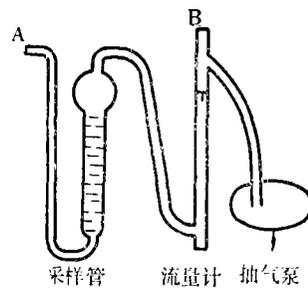


图2 采样机流程

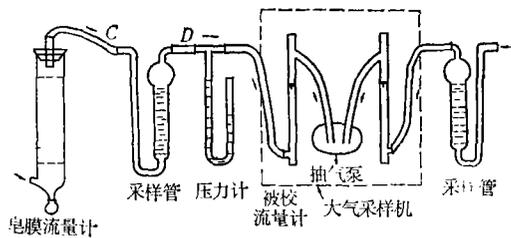


图3 在实际工作状态下校正流量计的流程

的进气量用流量计 B 来表示, 为了校正流量计 B, 我们设计了图 3 的装置, 并分别测定了带采样管(图 3)和不带采样管(图 1)两种情况下的流量, 如图 4 所示. 流量计浮子在同一刻度处两种情况下流量之差达 110ml/分之多. 测定采样管的阻力(用 CD 两点间的压差  $\Delta p$  表示)和流量  $Q$  的关系(图 5). 实验证明, 流量  $Q$  是浮子位置(流量计刻度  $\beta_i$ )

\* 我所王香娥、高振宁两同志协助部分工作, 在此表示感谢.

\*\* 本文所用的采样机是上海宏伟仪表厂生产的 3S-II 型.