



行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

界面聚合法製備反滲透壓薄膜應用於廢水處理之研究
Synthesizing reverse osmosis separation membranes for waste
water treatment with interfacial polymerization method

計畫編號：NSC 87-2211-E-041-002

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：林秀雄 嘉南藥理學院環境工程衛生系

一、中文摘要

本研究利用高分子聚醯胺複合膜應用於廢水中重金屬之分離。高分子界面聚合法，最佳反應條件可藉由透過性能分析而得，研究中發現TFC聚合膜之分離性能與聚合膜之特性有關，增加金屬離子之離子半徑能增加複合膜透過率與選擇性能，且複合膜之分離性能受膨潤效應之影響，適量膨潤增(DMF)加薄膜之緻密性且增加拒鹽率，但同時亦會降低水透過率，金屬離子有效半徑與聚醯胺薄膜之水透過率成正比，與拒鹽率成反比。

關鍵詞：廢水分離，TFC 聚合膜，高分子界面聚合法

Abstract

In this study the polyamide composite membranes for waste water treatment was synthesized by using the interfacial polymerization method. The optimum reaction conditions were obtained by separation testing. It was found that the separation performance of TFC membrane was strongly affected by character of polyamide. It was indicated that the separation performance increased with increasing the effective radius of metal ion. The swelling effect played an important role in the permeat transport through the membranes.

Keywords: waste water treatment, interfacial polymerization, TFC membrane

二、緣由與目的

傳統的分離程序，基於省能源的考慮，有逐漸被薄膜分離方法所取代的趨勢，儘管在成本上、薄膜滲透率、選擇性、化學安定性、生物適應性、機械強度，薄膜使用期限及濃度極化等問題仍須進一步克服，但薄膜市場每年高度成長，在先進國家薄膜技術受重視的程度與日俱增。由目前工業界已經實際應用的例子中，已顯示薄膜分離技術比傳統的分離技術更具效率、迅速及經濟性，而薄膜分離因具備構造簡單，操作與維護容易耗費能源少，可在中、低溫下操作，模組設計、建造及擴充容易，設備所佔空間小等優點，因而常被應用在海水淡化、工業廢水之處理、有價物質之回收、食品及製葯工業中之巨分子溶液的濃縮、分離及純化等方面[1-2]。

現今複合膜之型式大部份為以界面聚合法所製備之超薄膜(3-7)，此形薄膜為在孔隙基材表面上將不同化學特性組成之交聯高分子固定於基材表層形成超薄膜形式，以界面聚合法製備複合膜於製程上較易於連續操作且於表層之化學結構與特性上俱較大之靈活度，此一優點為上述複合膜製備法所無法俱備，此外以界面法所得之薄膜其緻密層皆小於1 μ m，由於薄膜之阻力層決定其性能之好壞，而所有複合膜中只有界面法所得之薄膜其緻密層最薄，並且界面法因單體使用較俱彈性因此於緻密層之化學結構特性上亦最俱彈性，同時界面法亦可以改變聚合型式形成線性或交聯性表成以因應不同之操作需求，因此開發一高性能薄膜以界面法較俱潛力。

計畫中以單體濃度變化、反應時間變化等討論對薄膜特性之影響，此外並將以FTIR, Contact Angle 等儀器分析表層高分子之親疏水性、化學結構，以瞭解化學結構與特性對反滲透分離之影響，並以SEM, X-ray等儀器分析瞭解單體結構與高分子形態之關係。

三、結果與討論

(1) TFC 薄膜合成條件對透過性能之影響

圖一為水相溶液中 PEG 濃度對 TFC 薄膜之水透過率與拒鹽率之影響，多元胺 (diethylene triamine) 濃度為 1wt%，二氯醞 (terephthaloyl dichloride) 單體濃度為 0.5wt% 時，反應時間為 1 分鐘，由圖知當水相中 PEG 含量由 0.25wt% 增加至 1.0wt% 時水透過率降低而拒鹽率升高但 PEG 濃度繼續升高至 2 wt% 時水透過率降低將近一倍而拒鹽率只微幅上升，故以 PEG 添加時以 1 wt% 之效果為最佳。

如圖二所示，PEG 添加 1 wt%，當多元胺 (diethylene triamine) 濃度為 1wt% 時，當二氯醞 (terephthaloyl dichloride) 單體濃度為 0.5wt% 時因 TFC 膜生成兒而使水透過率降低而拒鹽率升高，如圖中所示當進一步將單體二氯醞單體濃度提高時則水透過率會更進一步降低，但拒鹽率則只有微幅提高，此乃因為 TFC 反應主要於油相中進行所以改變有油相中二氯醞單體濃度之濃度使得聚合反應之機會於界面進行更多，因此提高二氯醞單體濃度使得生成 TFC 薄膜變厚因此得到上述之結果，因此油相中單體濃度以 0.5 wt% 所得之結果較佳，單體濃度過高只能小幅增加拒鹽率，但會大幅減少水之透過量。

如圖三所示，PEG 添加 1 wt%，二氯醞 (terephthaloyl dichloride) 單體濃度為 0.5wt%，改變多元胺 (diethylene triamine) 濃度時對水透過率與而拒鹽率之影響，由圖

中發現，當 diethylene triamine 濃度改變對水透過率與拒鹽率之影響不大，此乃因反應進行之是朝油相之界面進行所以水相中多於餘單體對反應形成之膜厚度影響不大。

圖四為反應時間對水透過率與而拒鹽率之影響，由圖知當反應之時間增加時水透過率會隨之增加而拒鹽率大約多為維持在 80% 左右，因界面反應一但形成薄膜後隨著反應時間之增加則單體透過薄膜而與另一界面單體反應亦隨之增加，而形成之膜厚亦增加，因此水透過之阻力增加而使水透過率降低。

(2) 膨潤效應

圖五為膨潤劑 (DMF) 添加量對薄膜分離性能之影響，當 DMF 添加量增加至 20 vol% 時水透過率隨 DMF 添加量增加而降低，而拒鹽率則隨之提高至 94%，可見適量之膨潤劑可有效增加薄膜之選擇性，但同時薄膜之緻密性增加導致水透過率降低，而當 DMF 添加量增加至 20 vol% 以上時因 DMF 溶解 polysulfone 而薄膜因此逐漸喪失選擇性且水透過率增加，因此 20 vol% 之適量膨潤增加薄膜之緻密性且增加拒鹽率但同時亦會降低水透過率。

(3) 有效離子半徑對透過性能之影響

圖六為有效離子半徑與聚醞胺薄膜之去鹽率之關係，於圖中一價之離子去鹽率為 95%，隨離子有效半徑增加則去鹽效果越好，去鹽率由小而大分別為： $\text{Na}^+ < \text{Cd}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Al}^{+3} \approx \text{Fe}^{+3}$ 。

圖七為有效離子半徑與聚醞胺薄膜之水透過率之關係，由圖可知當離子有效增加時，依溶解與擴散理論，較大離子半徑之離子不易於薄膜中進行擴散且不易透過薄膜，其水透過率與離子半徑應關係不大，但於圖中可知，離子半徑與聚醞胺薄膜之水透過率成正比，其可能原因為當較大之水合離子被溶解帶入薄膜中，較大之水合

離子薄膜受水膨潤後其水透過渠道較小之水合離子為大,因此水透過率與水何離子之半徑大小成正比。

(4) 進料濃度與透過性能之影響

圖九,十為進料濃度對反滲透壓程序透過性能之影響,Na⁺,Al³⁺以 100ppm, 1000ppm, 10000ppm,為進料濃度,當進料濃度增加時則薄膜之膨潤效應減低,因此可以發現進料濃度增加則水透過率會迅速下降,而拒鹽率則於進料濃度為 10000ppm 時無論 Na⁺,Al³⁺ 皆提升,其中 Al³⁺ 拒鹽率將進近 99%,而 Na⁺ 拒鹽率將進近 96%,而其中水透過率因進料濃度增加則水透過率會迅速下降 60%,故進料濃度於 TFC 系統中扮演相當重要之角色。

四、結論

TFC 反應主要於油相中進行 所以改變有油相中二氯醯單體濃度之濃度使得聚合反應之機會於界面進行更多,因此提高二氯醯單體濃度使得生成 TFC 薄膜變厚因此 polysulfone, 將 PEG 及 DMF 加入水相單體溶液可使水相單體能均勻分布於 polysulfone, 20 vol% 之適量膨潤增(DMF) 加薄膜之緻密性且增加拒鹽率但同時亦會降低水透過率。

TFC 當進料濃度增加時則薄膜之膨潤效應減低,因此可以發現進料濃度增加則水透過率會迅速下降,由 SEM 當反應之單體濃度增加,則多孔性 polysulfone 薄膜表面越加緻密,因此於反滲透壓測試水透過率降低而拒鹽率升高。

五、參考文獻

1. J. Comyn, Ed. , "Polymer Permeability", Elsevier, New York, 1985.

2. R.E. Kesting , "Synthetic Polymer Membrane", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1985.

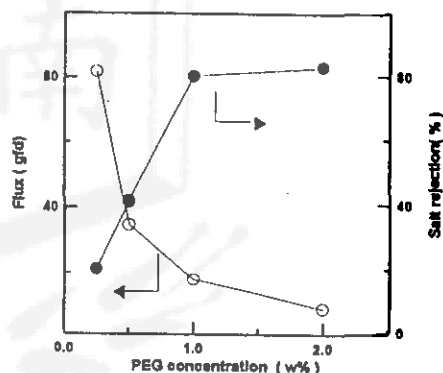
3. T. Y. Chen, M. Kurihara and W. Pusch, Desalination, 46 (1983) 379.

4. R. J. Petersen, J. Membrane Sci., 83(1993) 81-150.

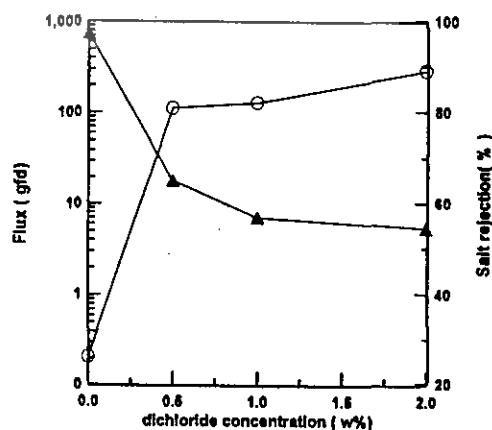
5. A. F. Yurbak (Ed.), Synthetic membranes, Vol. I, Desalination, American Chemical Society, Washington, DC., 1981.

6. R. L. Riely, H. K. Lonsdale and C. R. Lyons, J. Appl. Polym. Sci. , 15 (1971) 1267.

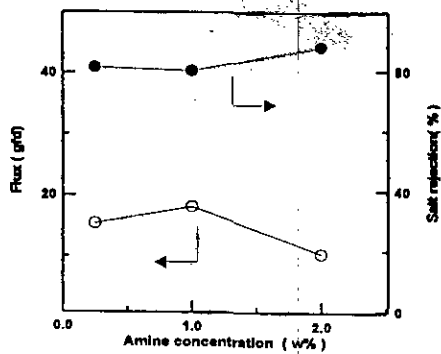
7. J. E. Cadatte, R. J. Petersen, R. E. Larson, and E. E. Erickson, Desalination, 32 (1980) 25



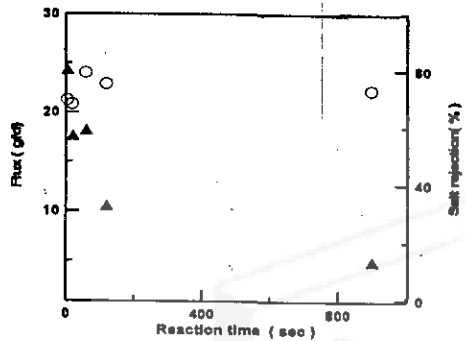
圖一。



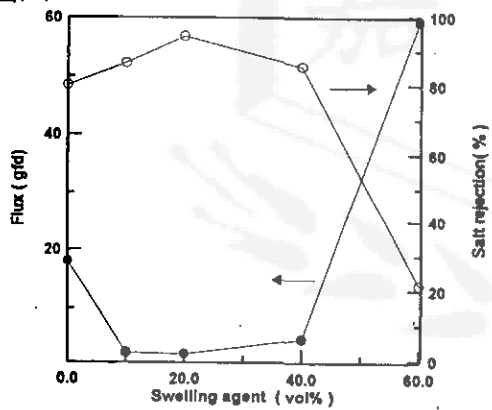
圖二



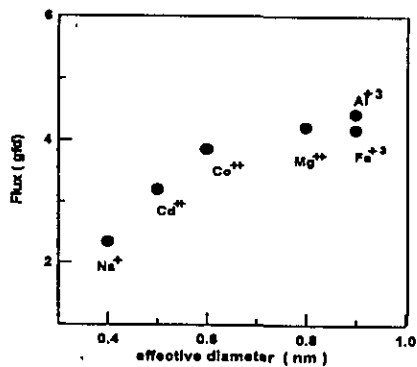
圖三



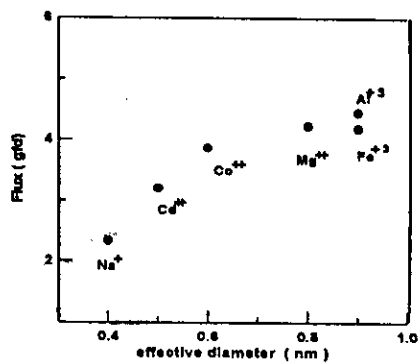
圖四



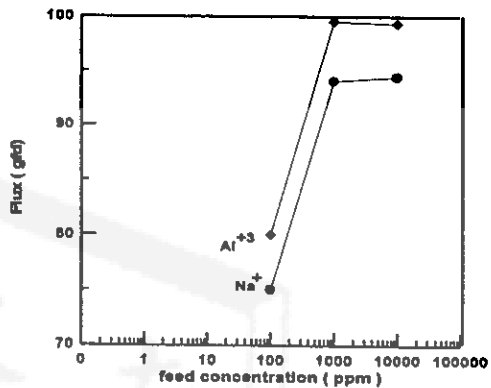
圖五



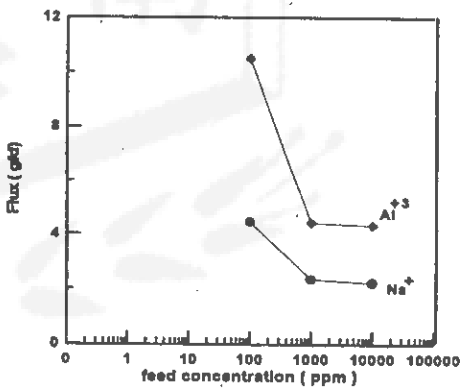
圖六



圖七



圖八



圖九