



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102665883 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080058968. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 20

B01D 71/82 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 69/12 (2006. 01)

2009-290218 2009. 12. 22 JP

B01D 71/56 (2006. 01)

2010-003661 2010. 01. 12 JP

C08K 5/23 (2006. 01)

C08L 101/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/072924 2010. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/078131 JA 2011. 06. 30

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高木健太郎 光畑智子

佐佐木崇夫 井上岳治 吉野孝

高谷清彦 铃木祐太郎

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

半透膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种半透膜,所述半透膜至少具有分离功能层,偶氮化合物被保持在该分离功能层中,且该分离功能层的黄色度为10以上至40以下。本发明还提供该半透膜的制造方法。本发明提供半透膜及其制造方法,所述半透膜具有高透水性,且对硼酸之类在中性区域中不解离的物质也具有高阻止性能,并且显示出高耐久性。

1. 一种半透膜,所述半透膜至少具有分离功能层,偶氮化合物被保持在所述分离功能层中,且所述分离功能层的黄色度为 10 以上至 40 以下。

2. 如权利要求 1 所述的半透膜,其中,保持在所述分离功能层中的偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的半透膜,其中,所述半透膜为在基材上设置有分离功能层的半透膜,偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内被保持在所述半透膜中不包括基材的部分中。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的半透膜,其中,所述半透膜为在微多孔性支持膜上设置有分离功能层的复合半透膜,所述微多孔性支持膜是将树脂铸塑到基材上形成的,偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内被保持在所述半透膜中不包括基材的部分中。

5. 如权利要求 1 所述的半透膜,是在微多孔性支持膜上形成聚酰胺分离功能层而得到的复合半透膜,所述聚酰胺分离功能层通过多官能芳香族胺和多官能酰基卤的缩聚反应得到,所述聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例在 0.01~0.1 的范围内,且所述复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率小于 0.05 重量%。

6. 如权利要求 1~3 中任一项所述的半透膜,其中,所述分离功能层由选自聚丙烯腈、乙酸纤维素、磺化聚砜、羧基化聚砜中的至少 1 种以上的原料形成。

7. 一种半透膜的制造方法,所述半透膜至少具有分离功能层,所述制造方法包括下述工序:

在形成间苯二胺溶质透过系数在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ cm/sec 范围内的半透膜的工序;

之后在所述半透膜的分离功能层中将胺保持在 0.5 重量%以上至 2.0 重量%以下的范围内的工序;

之后进行使所述半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 A,所述化合物是与芳香族伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物的化合物。

8. 一种复合半透膜的制造方法,所述复合半透膜是在微多孔性支持膜上形成聚酰胺分离功能层而得到的,所述聚酰胺分离功能层通过多官能芳香族胺和多官能酰基卤的缩聚反应得到,所述制造方法包括下述工序:

在 2.0 重量%以下的范围内在所述半透膜的分离功能层中保持胺的工序;

之后进行使所述半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 A,所述化合物是与芳香族伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物的化合物;

之后进行使所述半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 B 及使所述半透膜与含有还原剂的溶液接触的改性处理工序 C,所述化合物是与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物。

半透膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于选择性地分离各种混合溶液的半透膜及其制造方法。利用本发明得到的半透膜具有高透水性和耐久性,选择性地分离除去海水或咸水中含有的硼时可优选使用。进而,本发明涉及一种用于选择透过分离混合了多种盐及有机物的水溶液的组分的高性能的半透膜。

背景技术

[0002] 关于混合物的分离,存在多种用于除去溶解在溶剂(例如水)中的物质(例如盐类)的技术,但近年来作为用于节能及节约资源的工序,采用膜分离法。膜分离法中使用的膜包括精密过滤膜、超滤膜、反渗透膜等,进而,近年来还出现了介于反渗透膜和超滤膜中间的膜(loose RO膜或NF膜:纳滤膜(nanofiltration membrane)),并开始使用。上述技术可以由例如海水、咸水、含有有害物质的水得到饮用水,另外,上述技术还逐渐被用于工业用超纯水的制造、排水处理、有价值物质的回收等。

[0003] 目前市售的大部分复合半透膜为下述两种:在多孔性支持膜上具有凝胶层和将聚合物交联得到的活性层;和在多孔性支持膜上具有将单体缩聚得到的活性层。

[0004] 近年来,人们尝试使用半透膜的海水的淡水化,并在世界范围内的水处理工厂(plant)中逐渐实用化。已知半透膜通常在微多孔性支持膜上被覆分离功能层,由交联芳香族聚酰胺形成该分离功能层时,具有下述优点,由于含有苯环而富有刚性,通过芳香族多官能胺和芳香族多官能酰基卤的界面缩聚能够容易地成膜,进而,为高除盐率、高渗透通量。

[0005] 硼具有引起人体及动植物的神经障碍的发病及生长抑制等的毒性,但由于海水中含有大量硼,所以在海水淡水化中除去硼是重要的。

[0006] 如上所述,海水淡水化中除去硼是重要的,已经公开了多种提高各种半透膜的硼除去性能的方法(专利文献1、专利文献2)。专利文献1中公开了将利用界面聚合成膜的复合半透膜进行热处理使其性能提高的方法。专利文献2中公开了使利用界面聚合成膜的复合半透膜与含溴游离氯水溶液接触的方法。

[0007] 另外,使用反渗透膜的造水工厂中为了实现运作成本进一步降低,而要求更高的透水性能。针对上述要求,公开了用含氯水溶液处理半透膜的方法(专利文献3),及用含亚硝酸的水溶液进行处理的方法(专利文献4、专利文献5)。

[0008] 另外,公开了利用碘、氨基磺酸等试剂进行处理的方法(专利文献6,7)。

[0009] 专利文献1:日本特开平11-19493号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-259388号公报

[0011] 专利文献3:日本特开昭63-54905号公报

[0012] 专利文献4:日本特开昭63-175604号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2005-177741号公报

[0014] 专利文献6:日本特开2006-21094号公报

[0015] 专利文献7:日本特开2008-260009号公报

发明内容

[0016] 然而,即使为专利文献 1、专利文献 2 记载的膜,在 5.5MPa 的操作压力下使 25℃、pH6.5、硼浓度 5ppm、总溶解固形物浓度(以下称作 TDS 浓度)3.5 重量%的海水透过时,膜渗透通量(membrane permeate flux)为 $0.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 以下,硼除去率也只不过为 91~92%左右,期望开发出具有更高硼阻止性能的半透膜。

[0017] 对于专利文献 3 的利用含氯水溶液进行处理的膜,由于用膜的杀菌中使用的氯、过氧化氢等处理时引起除盐率降低等劣化,所以耐久性尚不充分,使用时必须受到运转条件的制约。另外,公开了专利文献 4、专利文献 5 的利用含亚硝酸的水溶液进行处理的膜可以得到具有一定程度的溶质除去性、透水性以及耐久性的半透膜,但上述文献中具体记载的膜性能不能充分满足水质要求,期望开发出具有更高性能的半透膜。

[0018] 专利文献 6 的方法中存在下述问题:虽然维持离子除去率不变而中性分子的除去率提高,但是透过水量比处理前的复合半透膜减少 20%以上,专利文献 7 的方法中存在下述问题:虽然维持下述离子除去率不变而透过水量提高,但是中性分子的除去率没有提高。

[0019] 本发明的课题在于解决上述问题。即,本发明的目的在于提供一种具有高透水性、对硼酸之类在中性区域中不解离的物质也具有高除去性能、且显示出高耐久性的半透膜。

[0020] 本发明的目的由下述半透膜实现。

[0021] 一种半透膜,所述半透膜至少具有分离功能层,偶氮化合物被保持在该分离功能层中,且该分离功能层的黄色度为 10 以上至 40 以下。

[0022] 另外,本发明的目的由下述(A)、(B)中的任一种制造方法实现。

[0023] (A)一种半透膜的制造方法,所述半透膜至少具有分离功能层,所述制造方法包括下述工序:形成间苯二胺溶质透过系数在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{cm/sec}$ 范围内的半透膜的工序;之后在该半透膜的分离功能层中将胺保持在 0.5 重量%以上至 2.0 重量%以下的范围内的工序;进而之后使该半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 A,所述化合物是与芳香族伯氨基反应、生成重氮盐或其衍生物的化合物;

[0024] 或者,

[0025] (B)一种复合半透膜的制造方法,所述复合半透膜是在微多孔性支持膜上形成聚酰胺分离功能层而得到的,所述聚酰胺分离功能层通过多官能芳香族胺和多官能酰基卤的缩聚反应得到,所述制造方法包括下述工序:在 2.0 重量%以下的范围内在该半透膜的分离功能层中保持胺的工序;之后使该半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 A,所述化合物是与芳香族伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物的化合物;进而之后,使该半透膜与含有下述化合物的溶液接触的改性处理工序 B 及使该半透膜与含有还原剂的溶液接触的改性处理工序 C,所述化合物是与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物。

[0026] 本发明的半透膜中,优选保持在该分离功能层中的偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内。

[0027] 本发明的半透膜为在基材上设置有分离功能层的半透膜时,优选偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内被保持在该半透膜中不包括基材的部分中。

[0028] 本发明的半透膜为在微多孔性支持膜上设置有分离功能层的复合半透膜时,所述微多孔性支持膜是将树脂铸塑到基材上形成的,优选偶氮化合物在 0.05 重量%以上至 0.5

重量%以下的范围内被保持在半透膜中不包括基材的部分中。

[0029] 本发明的半透膜为在微多孔性支持膜上形成聚酰胺分离功能层的复合半透膜时,所述聚酰胺分离功能层通过多官能芳香族胺和多官能酰基卤的缩聚反应得到,优选该聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例在 0.01 ~ 0.1 的范围内,且该复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率小于 0.05 重量%。

[0030] 本发明的半透膜的分离功能层优选由选自聚丙烯腈、乙酸纤维素、磺化聚砜、羧基化聚砜中的至少 1 种以上的原料形成。

[0031] 根据本发明,可以提供一种脱盐性能高、且在利用现有半透膜难以高度地阻止的中性区域中也能够以高除去率阻止不解离的物质的半透膜。因此,利用上述半透膜,特别是在海水脱盐中,能够以高除去率阻止过去难以高度地阻止的硼,可以优选用于利用反渗透处理的饮用水制造。

具体实施方式

[0032] 本发明的半透膜为至少具有分离功能层的半透膜,偶氮化合物被保持在分离功能层中,且该分离功能层的黄色度为 10 以上 40 以下。优选制成下述半透膜,所述半透膜是通过使至少具有含有伯氨基或其盐的分离功能层的半透膜与和伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物的试剂接触制造的,该分离功能层的黄色度为 10 以上 40 以下。由于重氮盐或其衍生物的反应性高,所以与分离功能层内所含的有机化合物键合生成偶氮化合物,改良半透膜的性质。

[0033] 本发明中,半透膜被分为实质上具有分离性能的分离功能层与市售中空丝 RO 膜同样地具有自身支持性的半透膜;实质上具有分离性能的分离功能层被覆在实质上不具有分离性能的微多孔性支持膜上得到的半透膜;及具有分离功能层的聚合物层被覆于基材上得到的半透膜。其中,优选被覆在实质上不具有分离性能的微多孔性支持膜上得到的半透膜、及具有分离功能层的聚合物层被覆于基材上得到的半透膜。

[0034] 分离功能层优选膜渗透通量等透水性高、易于提高选择分离性能的原料,可以使用例如聚酰胺、聚酯、纤维素及其酰基酯(例如乙酸纤维素)、聚丙烯腈、聚丙烯酸及其酯、聚甲基丙烯酸及其酯、磺化聚砜、加氢甲酰化聚砜(hydrocarbonylated polysulfone)等。特别是聚酰胺可以提高渗透通量和溶质除去率,进而,为含有交联聚酰胺的原料时,同时可以提高对酸或碱的化学稳定性,为较优选。

[0035] 构成分离功能层的聚酰胺通过多官能胺和多官能酰基卤的界面缩聚形成,优选多官能胺成分或多官能酰基卤成分的至少一方含有 3 官能以上的化合物。此处优选多官能胺或多官能酰基卤的至少一方含有 3 官能以上的化合物。

[0036] 分离功能层可以设置在微多孔性支持膜的两面,或者也可以设置在基材上作为具有分离功能层的聚合物层,也可以设置多个分离功能层,但通常只要在一面上具有 1 层分离功能层就是充分的。

[0037] 此处多官能胺由芳香族多官能胺和脂肪族多官能胺的至少 1 种成分形成。

[0038] 所谓芳香族多官能胺,为在一分子中具有 2 个以上氨基的芳香族胺,没有特别限定,包括间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、3-氨基苄基胺、4-氨基苄基胺等,作为其 N-烷基化物,可以举出 N,N-二甲基间苯二胺、N,N-二乙基间苯二胺、N,

N-二甲基对苯二胺、N,N-二乙基对苯二胺等,从性能体现的稳定性考虑,特别优选间苯二胺、1,3,5-三氨基苯。

[0039] 另外,所谓脂肪族多官能胺,为在一分子中具有 2 个以上氨基的脂肪族胺,优选为哌嗪类胺及其衍生物。例如可以举出乙二胺、丙二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、4-氨基哌啶、哌嗪、4-氨基乙基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2-甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、2,3,5-三甲基哌嗪、2,5-二乙基哌嗪、2,3,5-三乙基哌嗪、2-正丙基哌嗪、2,5-二-正丁基哌嗪等,从性能体现的稳定性考虑,特别优选哌嗪、2,5-二甲基哌嗪。上述多官能胺可以单独使用,也可以以混合物的形式使用。

[0040] 所谓多官能酰基卤,为在一分子中具有 2 个以上卤化羰基的酰基卤,只要通过与上述胺的反应得到聚酰胺即可,没有特别限定。作为多官能酰基卤,例如可以使用草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、戊二酸、1,3,5-环己烷三甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3-苯二甲酸、1,4-苯二甲酸的酰基卤。酰基卤中,优选酰基氯,从经济性、易于购买、易于操作、反应性容易等方面考虑,特别优选 1,3,5-苯三甲酸的酰基卤即均苯三甲酰氯。上述多官能酰基卤可以单独使用,可以以混合物的形式进行使用。

[0041] 本发明中,所谓黄色度,是指日本工业规章 JIS K7373 中规定的聚合物的色相从无色或白色向黄色方向偏离的程度,以正量的形式进行表示。需要说明的是,分离功能层的黄色度利用色差计测定。例如在微多孔性支持膜上设置有分离功能层的半透膜中测定黄色度的情况下,如下进行测定,即,将半透膜放置于玻璃板上,使分离功能层面在下,利用仅溶解微多孔性支持膜的溶剂溶解并除去微多孔性支持膜,进行残留在玻璃板上的分离功能层试样的透过测定。需要说明的是,将半透膜放置于玻璃板上时,预先将下述用于增强微多孔性支持膜的基材剥离。另外,测定实质上具有光不透过分离功能层的半透膜时,通过反射测定来测定黄色度。色差计可以使用 Suga 试验器株式会社制 SM color computer SM-7 等。

[0042] 本发明中,将半透膜中的分离功能层的黄色度设为 10 以上 40 以下。通过将分离功能层的黄色度设为 10 以上,可以充分地发挥硼除去性能,通过将其设为 40 以下,可以得到高透水性的半透膜。

[0043] 所谓黄色度 10 以上的分离功能层,为在分离功能层中在芳香环上具有给电子基团和吸电子基团的结构、及 / 或具有使共轭延长的结构的分离功能层。所谓给电子基团,可以举出例如羟基、氨基、烷氧基。所谓吸电子基团,可以举出例如羧基、磺酸基、醛基、酰基、氨基羰基、氨基磺酰基、氰基、硝基、亚硝基。所谓延长共轭的结构,可以举出例如多环芳香环、多环杂环、亚乙烯基、亚乙炔基、偶氮基、亚氨基、亚芳基、杂亚芳基及这些结构的组合。通过具有上述结构,分离功能层显示黄色度 10 以上。但是,上述结构的量多时,黄色度大于 40。另外,将上述结构多重组合时,其结构部位变大,显示红色,黄色度大于 40。使该结构的量增加、结构部位增大直至黄色度大于 40 的程度时,阻塞分离功能层表面・内部的孔,硼除去率变高,但是透水量大幅度地降低。黄色度为 10 以上 40 以下时,不会使透水量降得过低,可以提高硼除去率。

[0044] 为了对分离功能层赋予上述结构,可以举出下述方法:将具有上述结构的化合物载持于分离功能层的方法;及 / 或对分离功能层进行化学处理赋予上述结构的方法。为了长期保持上述结构,优选对分离功能层进行化学处理赋予上述结构的方法。

[0045] 作为对分离功能层进行化学处理的方法,可以举出使该分离功能层具有伯氨基的半透膜与下述试剂接触的方法,所述试剂与伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物。生成的重氮盐或其衍生物与芳香族化合物反应形成偶氮基。通过上述偶氮基使共轭结构延长,吸收向长波长侧推移,因此分离功能层显示黄色~橙色,黄色度变为 10 以上。进而,为了使黄色度为 10 以上 40 以下,优选使具有伯氨基的化合物与分离功能层接触后,使半透膜内的具有伯氨基的化合物浓度在 $30 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 的范围内。

[0046] 本发明中的所谓偶氮化合物,为具有偶氮基 ($-\text{N}=\text{N}-$) 的有机化合物,使具有含有伯氨基的分离功能层的半透膜与下述试剂接触时,所述偶氮化合物在分离功能层内生成并保持,所述试剂与伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物。

[0047] 此处所谓含有伯氨基的分离功能层,是指具有至少 1 个伯氨基 ($-\text{NH}_2$) 的化合物及其盐存在于分离功能层中。该化合物的种类没有特别限定,有例如芳香族胺、脂肪族胺、聚乙烯胺、具有末端氨基的聚酰胺、及肽等。从操作的简便性方面考虑,伯氨基优选为芳香族胺。上述伯氨基可以为分离功能层的构成成分,或者也可以是具有伯氨基的化合物不与分离功能层化学键合地存在于分离功能层中。

[0048] 本发明中,作为与伯氨基反应生成重氮盐或其衍生物的试剂,可以举出亚硝酸及/或其盐、亚硝酰基化合物等的水溶液。由于亚硝酸或亚硝酰基化合物的水溶液易于产生气体发生分解,所以优选通过例如亚硝酸盐与酸性溶液的反应依次生成亚硝酸。

[0049] 另外,对于本发明的半透膜来说,该半透膜为在微多孔性支持膜上设置有分离功能层的复合半透膜的方案时,所述微多孔性支持膜是在基材上铸塑树脂而形成的,优选将偶氮化合物以 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围内保持在该半透膜中不包括基材的部分中。另外,该半透膜为在基材上设置有分离功能层的半透膜的方案时,优选将偶氮化合物以 0.05 重量%以上至 0.5 重量%以下的范围保持在该半透膜中不包括基材的部分中。通过使偶氮化合物含有率在上述范围内,可以得到同时实现了高溶质除去性和高透水性的半透膜。

[0050] 需要说明的是,本发明中,半透膜的分离功能层中所含的偶氮化合物的含有率表示按照已知的偶氮化合物即柯衣定 ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$) 换算得到的量。难以把握偶氮化合物的准确的化学结构,并且偶氮化合物的吸收带根据化合物不同而多种多样,但在本发明中,将半透膜浸渍于乙醇中,从改性后的分离功能层中提取到乙醇中的偶氮化合物在波长 450nm 附近发现吸收,与柯衣定在同一带域具有吸收,考虑到上述情况,如上所述地进行定义。

[0051] 偶氮化合物的含有率具体而言如下所述地求出。即,将半透膜切成 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$,将基材剥离,得到由树脂形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物。将其浸渍在 50g 乙醇中 8 小时,利用紫外·可见·近红外分光光度计分析提取到乙醇中的成分。紫外·可见·近红外分光光度计可以使用岛津制作所制 UV-2450 等。然后,从乙醇中取出由树脂形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物,在 120°C 下加热 2 小时,使其干燥,在干燥器内冷却至室温后,进行重量测定。根据提取到乙醇中的成分在 450nm 处的吸光度、作为基准物质的柯衣定在波长 450nm 处的吸光度的标准曲线、和干燥膜重量,算出半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率。

[0052] 另一方面,黄色度的来源即偶氮基与聚酰胺形成化学键时,从稳定地保持其结构的方面考虑,为优选,本发明的半透膜为在微多孔性支持膜上形成聚酰胺分离功能层的复

合半透膜时,所述聚酰胺分离功能层通过多官能芳香族胺和多官能酰基卤的缩聚反应得到,该聚酰胺分离功能层中偶氮基数相对于苯环数的比例在 0.01 ~ 0.1、较优选在 0.01 ~ 0.05 的范围内,且优选该复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率小于 0.05 重量%。通过使其在上述范围内,可以推定偶氮基与聚酰胺形成化学键,可以形成具有高耐久性和长期运转稳定性的复合半透膜。

[0053] 需要说明的是,本发明中,聚酰胺分离功能层中偶氮基数相对于苯环数的比例利用 NMR 法测定。例如对于在将聚砜铸塑到基材上形成的多孔性支持膜上具有聚酰胺分离功能层的液体分离膜来说,利用 NMR 法测定偶氮基数相对于苯环数的比例时如下所述进行。首先,将作为多孔性支持膜一部分的基材(由聚酯纤维形成的塔夫绸(taffeta)或无纺布)剥离,得到由聚砜形成的铸塑形成物和交联聚酰胺的分离功能层的混合物。将其浸渍在二氯甲烷中,搅拌,仅溶解了聚砜成分后进行过滤,得到聚酰胺分离功能层。将上述聚酰胺分离功能层干燥后收集到密封容器中,进行碳的固体 NMR 测定。根据与偶氮基相邻的碳的化学位移值(约 152ppm),测定偶氮基数相对于苯环数的比例。

[0054] 接着,对本发明的半透膜的制造方法进行说明。

[0055] 对于构成半透膜的分离功能层来说,通过使用例如上述含有多官能胺的水溶液、和含有多官能酰基卤的与水非混和性的有机溶剂溶液,在微多孔性支持膜的表面上进行界面缩聚,可以形成其骨架。

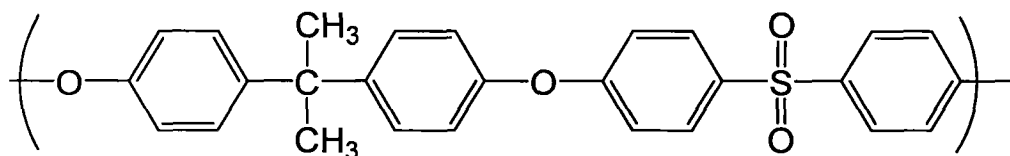
[0056] 此处多官能胺水溶液中的多官能胺的浓度优选在 0.1 ~ 10 重量%的范围内,更优选在 0.5 ~ 5.0 重量%的范围内。通过使多官能胺的浓度在上述范围内,可以使反应适度地进行,另一方面,可以使分离功能层不过度地变厚从而确保充分的透水性。只要不妨碍多官能胺和多官能酰基卤的反应即可,多官能胺水溶液中可以含有表面活性剂、有机溶剂、碱性化合物、或抗氧化剂等。表面活性剂具有提高微多孔性支持膜表面的润湿性、减小多官能胺水溶液与有机溶剂之间的界面张力的效果。有机溶剂有时作为界面缩聚反应的催化剂发挥作用,通过添加有机溶剂,有时能够有效地进行界面缩聚反应。

[0057] 本发明中,微多孔性支持膜实质上不具有离子等的分离性能,用于赋予实质上具有分离性能的分离功能层以强度。孔的尺寸和分布没有特别限定,优选下述支持膜:例如具有均匀且微细的孔、或从形成有分离功能层一侧的表面开始到另一方的面逐渐变大的微细孔,且在形成有分离功能层一侧的表面上微细孔的大小为 0.1nm 以上 100nm 以下。微多孔性支持膜中使用的材料和其形状没有特别限定,可以举出例如将树脂铸塑到支持体(基材)上形成的膜。

[0058] 作为基材,可以举出将选自聚酯或芳香族聚酰胺中至少一种作为主成分的布帛。作为铸塑到基材上的树脂的种类,可优选使用例如聚砜、乙酸钠纤维素、聚氯乙烯、或将它们混合得到的树脂,特别优选使用化学、机械、热稳定性高的聚砜。

[0059] 具体而言,使用由下述化学式所示的重复单元构成的聚砜时,易于控制孔径、尺寸稳定性高,故优选。

[0060]



[0061] 例如将上述聚砜的 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液以一定的厚度浇铸在致密地编织的聚酯织物或无纺布上, 将其在水中进行湿式凝固, 由此可以得到表面大部分具有直径数 10nm 以下的微细孔的微多孔性支持膜。

[0062] 上述微多孔性支持膜的厚度影响半透膜的强度及将其形成单元 (element) 时的填充密度。为了得到充分的机械强度及填充密度, 微多孔性支持膜的厚度优选在 50 ~ 300 μm 的范围内, 较优选在 75 ~ 200 μm 的范围内。另外, 增强微多孔性支持膜的基材的厚度优选在 10 ~ 200 μm 的范围内, 较优选在 30 ~ 100 μm 的范围内。

[0063] 微多孔性支持膜的形态可以利用扫描电子显微镜、透射式电子显微镜、或原子间显微镜观察。例如利用扫描电子显微镜进行观察时从基材中剥离经铸塑的树脂后, 利用冷冻切割法将其切断, 制成截面观察的样品。将铂或铂-钯或四氯化钨、优选四氯化钨较薄地涂布于上述样品上, 在 3 ~ 6kV 的加速电压下、利用高分解能电场放射型扫描电子显微镜 (UHR-FE-SEM) 进行观察。高分解能电场放射型扫描电子显微镜可以使用日立制 S-900 型电子显微镜等。根据所得电子显微镜照片确定微多孔性支持膜的膜厚和表面孔径。需要说明的是, 本发明中的厚度和孔径是指平均值。

[0064] 为了在微多孔性支持膜上进行界面缩聚, 首先, 使上述多官能胺水溶液与微多孔性支持膜接触。上述接触优选在微多孔性支持膜面上均匀且连续地进行。具体而言, 可以举出例如将多官能胺水溶液涂布在微多孔性支持膜上的方法、及将微多孔性支持膜浸渍在多官能胺水溶液中的方法。微多孔性支持膜与多官能胺水溶液的接触时间优选在 1 ~ 10 分钟的范围内, 更优选在 1 ~ 3 分钟的范围内。

[0065] 使多官能胺水溶液与微多孔性支持膜接触时, 优选充分地进行轧液, 以使液滴不残留在膜上。膜形成后, 由于成为膜缺陷原因的液滴不残留, 所以不易导致膜性能降低。作为轧液的方法, 可以采用例如如日本特开平 2-78428 号公报所述, 在垂直方向上固定多官能胺水溶液接触后的微多孔性支持膜, 使过量的水溶液自然流下的方法; 及从空气喷嘴中吹入氮等的风, 强制性地轧液的方法等。另外, 也可以在轧液后使膜面干燥, 除去水溶液的一部分水。

[0066] 然后, 使微多孔性支持膜与多官能胺水溶液接触后, 与含有多官能酰基卤的有机溶剂溶液接触, 通过界面缩聚形成交联聚酰胺分离功能层的骨架。

[0067] 有机溶剂溶液中的多官能酰基卤的浓度优选在 0.01 ~ 10 重量% 的范围内, 更优选在 0.02 ~ 2.0 重量% 的范围内。在上述范围内时, 反应进行不会变慢, 不易引起副反应。进而, 在上述有机溶剂溶液中含有 N, N- 二甲基甲酰胺之类的酰基化催化剂时, 促进界面缩聚, 为更优选。

[0068] 有机溶剂优选与水为非混和性, 且溶解多官能酰基卤, 不会破坏微多孔性支持膜。另外, 上述有机溶剂只要为对多官能胺及多官能酰基卤为惰性即可, 可以为任意有机溶剂。作为优选的例子, 可以举出液态烃、三氯三氟乙烷等卤化烃, 考虑到为不会破坏臭氧层的物质、易于购买、易于操作、及操作上的安全性等时, 可优选使用辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十七烷、十六烷等、环辛烷、乙基环己烷、1- 辛烯、1- 癸烯等单体或它们的混合物。

[0069] 使微多孔性支持膜与多官能胺水溶液接触后、与多官能酰基卤的有机溶剂溶液接触的方法可以与上述在微多孔性支持膜上被覆多官能胺水溶液的方法同样地进行。

[0070] 如上所述,使多官能酰基卤的有机溶剂溶液接触进行界面缩聚、在微多孔性支持膜上形成由交联聚酰胺形成的分离功能层之后,可以将剩余的溶剂进行轧液。轧液的方法可以利用例如将膜固定在垂直方向上、使过量的有机溶剂自然流下并除去的方法。上述情况下,作为在垂直方向上固定的时间,优选在 1 ~ 5 分钟之间,较优选为 1 ~ 3 分钟。

[0071] 轧液后通常进行干燥。干燥的方法优选下述方法:例如如日本特开平 5-76740 号公报所述,将在膜面上的风速为 2 ~ 20m/sec、特别优选为 3 ~ 10m/sec、温度为 10 ~ 80℃、特别优选为 20 ~ 40℃的气体吹到膜上。在以上给出的干燥条件的范围内时,可以充分地干燥,另一方面,不会引起由水分的过度蒸发导致的微多孔性支持膜的收缩,不易引起性能降低。

[0072] 将剩余的多官能酰基卤的有机溶剂溶液干燥后,使半透膜与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触,改良半透膜的性质。

[0073] 通常,亚硝酸盐与氢离子反应生成亚硝酸 (HNO_2),在 20℃左右的温度下、水溶液的 pH 为 7 以下、优选 5 以下、更优选 4 以下时,有效地生成亚硝酸。其中,从操作的简便性方面考虑,特别优选在水溶液中与盐酸或硫酸反应的亚硝酸钠的水溶液。

[0074] 本发明中,与膜接触的试剂中的亚硝酸及亚硝酸盐的浓度优选在 0.01 ~ 1 重量%的范围内。亚硝酸及亚硝酸盐浓度在 0.01% ~ 1 重量%的范围内时,溶液的操作容易,可以得到充分的效果。另外,溶液温度优选为 15℃以上。在上述浓度、温度的范围内时,可以得到充分的改性效果。

[0075] 含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂的接触优选在半透膜面上均匀且连续地进行。具体而言,可以举出例如将含有亚硝酸的水溶液涂布在半透膜上的方法;及将半透膜浸渍在含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂中的方法。半透膜与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂的接触时间只要为重氮盐及 / 或其衍生物生成的时间即可,可以以高浓度在短时间进行处理,但为低浓度时需要较长时间。因此,对于上述浓度的溶液来说,接触时间优选在 1 ~ 10 分钟的范围内,更优选在 1 ~ 3 分钟的范围内。

[0076] 作为根据本发明得到的半透膜的特征,可以举出着色为黄色 ~ 褐色的分离功能层。认为其原因在于,通过利用伯氨基与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂的反应生成的重氮盐,在分离功能层内生成偶氮化合物。

[0077] 用于使上述半透膜的分离功能层的黄色度为 10 以上 40 以下的制造方法没有特别限定,可优选采用下述方法:例如在微多孔性支持膜上形成分离功能层后,使该分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触前,形成多官能胺残留的状态的方法;及 / 或使该分离功能层与和通过上述反应生成的重氮盐具有反应性的试剂接触的方法。

[0078] 作为使分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触前、形成多官能胺残留的状态的方法,可以举出例如在微多孔性支持膜上形成分离功能层后,不进行半透膜的清洗,而是使该分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触的方法;及在微多孔性支持膜上形成分离功能层后,再次使其与多官能胺水溶液接触的方法。

[0079] 通过使分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触前、形成多官能胺残留的状态,由于伯氨基充分地存在于分离功能层内,所以使该分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触时分离功能层内生成偶氮化合物。优选上述偶氮化合物与多官能胺的状态相比分子量增加,具有大于分离功能层的孔径的结构,被保持在分离功能层内部。通过将偶

氮化合物保持在分离功能层内部,得到填充分离功能层中的空间的效果,从而溶质的除去率提高。

[0080] 本发明的半透膜的制造方法中,为了得到上述效果,形成分离功能层后,再次使该分离功能层与多官能胺水溶液接触时,多官能胺为间苯二胺的情况下,使间苯二胺的透过系数在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{cm/sec}$ 的范围内。需要说明的是,间苯二胺的透过系数可以通过以下方法求出。

[0081] 作为基于非平衡热力学的反渗透法的输送方程式,已知以下式子。

$$[0082] \quad J_v = L_p (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (1)$$

$$[0083] \quad J_s = P(C_m - C_p) + (1 - \sigma) C \cdot J_v \quad (2)$$

[0084] 此处, J_v 为膜透过体积通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}$), L_p 为纯水透过系数 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}/\text{Pa}$), ΔP 为膜两侧的压力差 (Pa), σ 为溶质反射系数, $\Delta \pi$ 为膜两侧的渗透压差 (Pa), J_s 为溶质的膜渗透通量 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}$), P 为溶质的透过系数 (m/sec), C_m 为溶质的膜面浓度 (mol/m^3), C_p 为透过液浓度 (mol/m^3), C 为膜两侧的平均浓度 (mol/m^3)。膜两侧的平均浓度 C 在反渗透膜之类两侧的浓度差非常大的情况下不具有实质性意义。因此,对于膜厚,经常使用将式 (2) 积分得到的下述式子。

$$[0085] \quad R = \sigma (1 - F) / (1 - \sigma F) \quad (3)$$

[0086] 其中, F 由以下式子定义,

$$[0087] \quad F = \exp \{-(1 - \sigma) J_v / P\} \quad (4)$$

[0088] R 为真正的除去率,由以下式子定义。

$$[0089] \quad R = 1 - C_p / C_m \quad (5)$$

[0090] 通过对 ΔP 进行各种改变,可以由式 (1) 算出 L_p ,另外,通过对 J_v 进行各种改变,测定 R ,将式 (3)、式 (4) 相对于由 R 和 $1/J_v$ 作图得到的曲线进行曲线拟合,由此可以同时求出 P 和 σ 。

[0091] 通过使间苯二胺的透过系数在上述范围内,可以使多官能胺浸透到分离功能层内部,且可以保持在分离功能层内生成的偶氮化合物。因此,预先在体系外使生成的偶氮化合物与分离功能层接触时,偶氮化合物不会浸透到分离功能层内,所以无法得到本发明目的即提高溶质除去率的效果。

[0092] 使分离功能层与含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂接触时,优选在半透膜中,交联聚酰胺的生成反应时残留的多官能胺、或另行添加的胺在 0.5 重量%以上 2 重量%以下的范围内被保持在半透膜的不包括基材的部分 (分离功能层) 中。通过使其在上述范围内,可以使分离功能层的黄色度为 10 以上 40 以下,可以得到同时实现高透水性和高溶质除去性的半透膜。另外,多官能胺或另行添加的胺在 2 重量%以下、优选 1 重量%以下的范围内被保持在半透膜的不包括基材的部分中时,优选使分离功能层与下述和重氮盐反应引发重氮偶联反应的溶液接触,且与含有还原剂的溶液接触。胺量低于 0.5 重量%时,必须使分离功能层与和上述重氮盐反应引发重氮偶联反应的溶液接触,且与含有还原剂的溶液接触。此时,为了使黄色度为 10 以上,理想的是使胺量保持在优选 0.001 重量%以上、更优选 0.01 重量%以上的范围内。

[0093] 需要说明的是,本发明中,半透膜的不包括基材的部分的胺含有率按照下述顺序测定。将半透膜切成 $10 \times 10 \text{cm}$,将基材剥离,得到由树脂形成的铸塑形成物和分离功能层的

混合物。将其浸渍在 50

[0094] g 乙醇中 8 小时,利用色谱法及质谱仪测定利用乙醇提取的成分。色谱法及质谱仪可以使用 Agilent Technologies 制 Agilent1100Series 及 Applied Biosystems 制 API2000 等。然后,从乙醇中取出由树脂形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物,在 120℃ 下加热 2 小时,使其干燥,在干燥器内冷却至室温后,进行重量测定,算出不包括基材的半透膜中的胺含有率。

[0095] 使含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂与半透膜接触之后,可以优选采用通过使生成的重氮盐或其衍生物的一部分与水接触来转化为酚。除水之外,通过使其与重氮盐的反应性试剂反应,可以对膜的特性进行各种改变。此处使用的所谓反应性试剂,可以举出氯化物离子、溴化物离子、氰化物离子、碘化物离子、氟化硼酸、次磷酸、亚硫酸氢钠、亚硫酸离子、芳香族胺、硫化氢、硫氰酸等。由于氯化物离子、溴化物离子、氰化物离子直接使用时反应性不足够高,所以优选使其与氯化铜共存。例如使用次磷酸之类的还原剂时可以将氨基取代为氢。优选为亚硫酸氢钠、及亚硫酸离子。与亚硫酸氢钠反应时瞬间引起取代反应,氨基被取代为磺基。通过控制生成的重氮盐与水的反应、和与反应性试剂的反应,可以制成符合目的的半透膜。

[0096] 对于利用上述方法得到的半透膜,通过附加在 30 ~ 150℃ 的范围内、优选 40 ~ 100℃ 的范围内进行 1 ~ 10 分钟、较优选 2 ~ 8 分钟热水处理的工序等,可以进一步提高半透膜的溶质除去性和透水性。

[0097] 需要说明的是,分离功能层的黄色度及偶氮化合物量根据用含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂处理的条件(浓度、pH、处理时间、温度)的不同而改变,因此,用含有亚硝酸及 / 或其盐的试剂处理的条件需要进行适当改变使其在本发明的范围内。

[0098] 本发明的半透膜的制造方法中,在聚酰胺分离功能层中含有偶氮基的方法中,优选对利用上述方法制造的复合半透膜进行改性处理工序。

[0099] 利用上述方法得到的复合半透膜也可以直接用于下一个改性处理工序,但优选在改性处理工序前通过水洗等除去未反应残留物。优选利用在 30 ~ 100℃ 的范围内的水清洗复合半透膜,将残留的氨基化合物等除去。另外,清洗可以如下进行,即,将复合半透膜浸渍在上述温度范围内的水中,或者喷射水。使用的水的温度在上述范围内时,氨基化合物残留在复合半透膜中,透过水量不会变低,另一方面,复合半透膜引起热收缩,透过水量也不会变低。进而,优选之后进行各种后处理。

[0100] 对本发明的半透膜的制造方法中的、用于在聚酰胺分离功能层中含有偶氮基、且使聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例在 0.01 ~ 0.1 的范围内的改性处理工序进行以下说明。作为上述改性处理工序,没有特别限定,优选下述方案:改性处理工序 A 是必须的,所述改性处理工序 A 使利用上述方法制造的复合半透膜与含有下述化合物的溶液接触,所述化合物与聚酰胺分离功能层中的氨基反应生成重氮盐或其衍生物;进而之后进行改性处理工序 B 及改性处理工序 C,所述改性处理工序 B 使复合半透膜与和重氮盐反应引发重氮偶联反应的溶液接触,所述改性处理工序 C 使复合半透膜与含有还原剂的溶液接触。即,改性处理工序 B 和改性处理工序 C 可以先进行任意一方的工序,之后进行另一方的工序,或者也可以同时进行两个工序。

[0101] 改性处理工序 A 中,聚酰胺分离功能层中的氨基与亚硝酸及其盐、亚硝酰基化合

物等反应生成重氮盐或其衍生物。改性处理工序 B 中,与改性处理工序 A 中生成的重氮盐发生重氮偶联反应,可以在聚酰胺分离功能层中导入偶氮基。在改性处理工序 C 中使用还原剂,使改性处理工序 A 中使用的与氨基反应生成重氮盐或其衍生物的亚硝酸等化合物失活,由此可以减少聚酰胺末端的低分子量偶氮化合物的量。另外,可以利用与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物和还原剂的混合溶液进行改性工序(改性处理工序 B+C),或者也可以利用上述改性处理工序 C 预先使与复合半透膜上的氨基反应生成重氮盐或其衍生物的亚硝酸等化合物失活化后,使生成的重氮盐与含有引发后续的改性处理工序 B 中的重氮偶联反应的化合物的溶液反应。

[0102] 改性处理工序 A、改性处理工序 B 及改性处理工序 C 中,使含有生成重氮盐或其衍生物的化合物的溶液、含有与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物的溶液及含有还原剂的溶液与复合半透膜接触的方法,没有特别限定,例如可以为将复合半透膜整体浸渍在该化合物溶液中的方法,或者也可以为将该化合物溶液喷射在复合半透膜上的方法,只要复合半透膜的分离功能层与该化合物接触即可,可以采用任意一种方法。

[0103] 作为改性处理工序 A 中的与氨基反应生成重氮盐或其衍生物的化合物,可以举出亚硝酸及其盐、亚硝酰基化合物等,在本发明中使用时,优选其水溶液。由于亚硝酸或亚硝酰基化合物的水溶液易于产生气体并分解,所以优选例如通过亚硝酸盐和酸性溶液的反应依次生成亚硝酸。通常,亚硝酸盐与氢离子反应生成亚硝酸(HNO_2),在 20℃ 下,在水溶液的 pH7 以下、优选 pH5 以下、更优选 pH4 以下时有效地生成亚硝酸。其中,从操作的简便性方面考虑,特别优选在水溶液中与盐酸或硫酸反应的亚硝酸钠的水溶液。

[0104] 改性处理工序 A 中,上述与氨基反应、生成重氮盐或其衍生物的化合物溶液中的亚硝酸或亚硝酸盐的浓度优选于 20℃ 下在 0.01 ~ 1 重量%的范围内。在上述范围内时,生成充分的重氮盐或其衍生物,另一方面,浓度合适,且亚硝酸、亚硝酸盐溶液的操作也容易。

[0105] 改性处理工序 A 中的处理温度优选为 15℃ ~ 45℃。在上述范围内时,反应不会需要过多的时间,另一方面,亚硝酸的分解速度也合适,操作也容易。

[0106] 改性处理工序 A 中的与复合半透膜的接触时间,只要为生成重氮盐所需的充分的时间即可,通常可以以高浓度在短时间内进行处理,但为低浓度时需要较长时间。在低浓度下需要较长时间,生成重氮盐时,和与重氮盐具有反应性的化合物反应前,重氮盐与水反应,因此优选以高浓度在短时间内进行处理。例如对于 2,000mg/L 的亚硝酸水溶液来说,接触时间优选为 30 秒至 10 分钟。

[0107] 改性处理工序 B 中,使半透膜与含有下述化合物的溶液接触,所述化合物与重氮盐反应引发重氮偶联反应。作为上述与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物,没有特别限定,可以举出间苯二酚、间苯三酚、柚苷配基、连苯三酚、五羟黄酮、氢醌、邻苯二酚、乙酰苯胺,间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯等。其中,从在水中的溶解性和反应性的方面考虑,特别优选使用间苯二胺、1,3,5-三氨基苯、间苯三酚。作为使半透膜接触时的溶液,优选它们的水溶液。

[0108] 改性处理工序 B 中,含有与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物的溶液中的该化合物浓度优选在 0.0005 ~ 0.05 重量%的范围内。另外,溶液温度优选为 15℃ 以上。在上述浓度、温度的范围内时,引起充分的重氮偶联反应,另一方面,可以得到充分的透水量。

[0109] 含有与重氮盐反应引发重氮偶联反应的化合物的溶液的温度优选为 15℃ ~

50℃。在上述温度范围内时,反应不会需要较长时间,另一方面,改性处理工序A中生成的重氮盐的分解速度合适,且重氮偶联反应充分地进行。另外,上述改性处理工序B中,为了使重氮偶联反应充分地进行,优选使半透膜与上述溶液接触30秒以上。

[0110] 作为改性处理工序C中的还原剂,没有特别限定,优选含有亚硫酸氢钠、亚硫酸离子、氨基磺酸、尿素、氯化铵的溶液。作为与半透膜接触时的溶液,优选它们的水溶液。

[0111] 改性处理工序C中,含有还原剂的溶液中的还原剂浓度优选为0.01重量%以上。另外,溶液温度优选为15℃以上。在上述浓度、温度的范围内时,可以得到充分的改性效果。另外,为了充分地进行还原反应,优选使半透膜与上述溶液接触30秒以上。

[0112] 在进行了改性处理工序A后,通过控制改性处理工序B及改性处理工序C的反应,使残留在聚酰胺分离功能层中的亚硝酸等与氨基反应生成重氮盐或其衍生物的化合物失活,仅使重氮盐进行重氮偶联反应,由此可以容易地得到本发明中的优选方案的复合半透膜,所述复合半透膜在聚酰胺分离功能层中具有偶氮基,偶氮基数相对于苯环数的比例在0.01~0.1的范围内,且复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率小于0.05重量%。

[0113] 将如上所述制造的本发明的半透膜与塑料网等原水流路材料、特里科经编织物等透过水流路材料、以及根据需要用于提高耐压性的膜一起卷绕在穿设有多个孔的筒状集水管的周围,加工成螺旋型的半透膜单元后进行使用。进而,可以形成将上述单元串联或并列地连接并收纳于压力容器中的半透膜组件。

[0114] 另外,将上述半透膜及其单元、组件与向它们供给原水的泵、及对该原水进行前处理的装置等组合,可以构成流体分离装置。通过使用上述分离装置,可以从原水中分离饮用水等透过水、和不透过膜的浓缩水,得到符合目的的水。

[0115] 流体分离装置的操作压力高时,脱盐率提高,但运转所需的能量也升高,并且考虑半透膜的耐久性时,对于使被处理水透过半透膜时的操作压力,在海水脱盐条件下优选为1MPa以上、10MPa以下。另外,在咸水脱盐条件下优选为0.3MPa以上、5MPa以下。供给水温变高时,脱盐率降低,但随着变低,膜渗透通量也减少,因此,优选为5℃以上、45℃以下。另外,供给水的pH变高时,为海水等高盐浓度的供给水的情况下,可能会产生镁等水垢,变低时,担心膜会劣化,因此优选在中性区域中运转。

[0116] 实施例

[0117] 以下给出实施例说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。实施例及比较例中的测定如下所述地进行。

[0118] (脱盐率)

[0119] 通过测定在操作压力5.5MPa下将调节至温度为25℃、pH为6.5的海水(TDS浓度3.5%、硼浓度约5ppm)供给至半透膜时的透过水盐浓度,根据下述式子求出。

[0120] 脱盐率 = $100 \times \{1 - (\text{透过水中的盐浓度} / \text{供给水中的盐浓度})\}$

[0121] (膜渗透通量)

[0122] 使用海水作为供给水,根据每1平方米膜面上1日的透水量(立方米)求出膜渗透通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)。

[0123] (硼除去率)

[0124] 利用ICP发光分析装置分析供给水和透过水的硼浓度,根据下述式子求出。

[0125] 硼除去率 = $100 \times \{1 - (\text{透过水中的硼浓度} / \text{供给水中的硼浓度})\}$

[0126] (分离功能层黄色度)

[0127] 将剥离了基材的半透膜放置于玻璃板上,使分离功能层面在下,然后用二氯甲烷溶解并除去微多孔性支持膜。利用色差计,对残留在玻璃板上的分离功能层试样进行透过测定,求出黄色度。

[0128] (半透膜中不包括基材的部分的多官能胺含有率)

[0129] 将半透膜切成 $10 \times 10\text{cm}$,将基材剥离,得到由聚砜形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物。将其浸渍在 50g 乙醇中 8 小时,利用色谱法及质谱测定用乙醇提取的成分。然后,从乙醇中取出由聚砜形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物,在 120°C 下加热 2 小时,使其干燥,在干燥器内冷却至室温后,进行重量测定,根据下述式子求出半透膜中不包括基材的部分的多官能胺含有率。

[0130] 半透膜中不包括基材的部分的多官能胺含有率 = $100 \times (\text{多官能胺重量} / \text{干燥膜重量})$

[0131] (半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率)

[0132] 将半透膜切成 $10 \times 10\text{cm}$,将基材剥离,得到由聚砜形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物。将其浸渍在 50g 乙醇中 8 小时,利用紫外·可见·近红外分光光度计分析用乙醇提取的成分。然后,从乙醇中取出由聚砜形成的铸塑形成物和分离功能层的混合物,在 120°C 下加热 2 小时,使其干燥,在干燥器内冷却至室温后,进行重量测定。根据用乙醇提取的成分在 450nm 处的吸光度、和作为基准物质的柯衣定在波长 450nm 处的吸光度的标准曲线,利用下述式子,由干燥膜重量求出半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率。

[0133] 半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率 = $100 \times (\text{柯衣定换算偶氮化合物重量} / \text{干燥膜重量})$

[0134] 为了相对地评价上述膜性能,本实施例中使用透过水量比和除去率比进行性能比较。透过水量比和除去率比具体利用以下式子求出。

[0135] 透过水量比 = 各实施例及各比较例的透过水量 / 参考例的透过水量

[0136] 除去率比 = $(100 - \text{实施例及各比较例的除去率}) / (100 - \text{参考例的除去率})$

[0137] 由于透过水量比是将对未处理的复合半透膜进行各种处理时的透过水量变化以比值的形式进行表示的,所以透过水量比表示为 1 以上时,表明透过水量增加。由于除去率比是将对未处理的复合半透膜进行各种处理时的除去率变化以比值的形式进行表示的,所以除去率比表示为 1 以下时,表明除去率增加。

[0138] (偶氮基数相对于苯环数的比例)

[0139] 将复合半透膜切成 900cm^2 ,将作为支持体的一部分的基材(由聚酯纤维形成的塔夫绸或无纺布)剥离,将其溶解在 2L 二氯甲烷中后,进行过滤,得到聚酰胺分离功能层。将上述聚酰胺分离功能层干燥后收集到密封容器中,利用固体 NMR 装置(Chemagnetics 公司 CMX-300)在以下条件下进行测定。

[0140] 测定气氛:干燥空气

[0141] 温度:室温($\sim 22^\circ\text{C}$)

[0142] 化学位移基准:Si 橡胶(内标:1.56ppm)

[0143] 观测频率: ^{13}C :75.4976MHz

[0144] 探针 :7.5mm ϕ CP/MAS用探针

[0145] 观测宽度 :30.03kHz

[0146] 脉冲宽度 :90° 脉冲 :4.5 μ s

[0147] 脉冲重复时间 :ACQTM = 0.0341sec、

[0148] PD = 5s (CP/MAS)、300s (DD/MAS)

[0149] 脉冲模式 :CP/MAS 法、DD/MAS 法

[0150] 接触时间 :2ms

[0151] 试样旋转速度 :6kHz

[0152] 数据点 :POINT = 8192、SAMPO = 1024

[0153] 对于聚酰胺功能层,收集 1024 个点作为测定数据,补零 (zero-filled) 到 8192 个点进行傅里叶变换。对于傅里叶变换后的光谱的各峰,将通过洛波形 (Lorentzian waveform) 及高斯波形 (Gaussian waveform) 或两者的混合形成的峰形状的中心位置、高度、半峰宽作为可变参数,利用非线性最小二乘法进行优化计算。

[0154] 利用以上方法,根据与偶氮基相邻的碳的化学位移值 (约 152ppm),算出偶氮基数相对于苯环数的比例。

[0155] (参考例 A)

[0156] 在室温 (25℃) 下,在由聚酯纤维形成的无纺布 (通气度 0.5 ~ 1cc/cm²/sec) 上以 180 μ m 的厚度铸塑聚砜的 15.0 重量%二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液,立即在纯水中浸渍,放置 5 分钟,由此制作由纤维增强聚砜支持膜形成的微多孔性支持膜 (厚 150 ~ 160 μ m)。

[0157] 将如上所述得到的微多孔性支持膜浸渍在多官能胺水溶液中 2 分钟,所述多官能胺水溶液中以全部多官能胺计为 3.5 重量%,且间苯二胺 /1,3,5-三氨基苯 = 70/30 (摩尔比),将该支持膜沿着垂直方向缓慢地取出,从空气喷嘴中喷出氮,从支持膜表面除去多余的水溶液,之后将含有 0.15 重量%均苯三甲酰氯的正癸烷溶液涂布于其上,使表面完全湿润,并静置 1 分钟。然后,为了从膜上除去多余的溶液,将膜垂直地固定 2 分钟,进行轧液,使用送风机,喷射 20℃ 的气体使其干燥。

[0158] 上述半透膜的分离功能层的黄色度为 6.3,半透膜中不包括基材的部分中没有检测到偶氮化合物。进行上述半透膜的膜性能评价,结果除盐率为 99.55%,膜渗透通量为 0.71m³/m²/day,硼除去率为 90.8%。

[0159] (参考例 B)

[0160] 作为多孔性支持膜的布帛增强聚砜支持膜 (超滤膜) 通过下述方法制造。即,将湿式无纺布固定在玻璃板上,所述湿式无纺布由单丝纤度 0.5 及 1.5 分特的聚酯纤维的混纤形成,且通气度为 0.7cm³/cm²/sec、平均孔径为 7 μ m 以下,大小为长 30cm、宽 20cm,将二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂的聚砜浓度 15 重量%的溶液 (2.5poise :20℃) 铸塑在其上,使总厚度为 200 μ m,立即浸渍在水中,得到聚砜的多孔性支持膜。

[0161] 然后,将上述聚砜多孔性支持膜浸渍在 6.5 重量%的间苯二胺中 10 秒后,以 160ml/m² 的比例将下述溶液涂布在其上,所述溶液在癸烷中溶解有 0.165 重量%的均苯三甲酰氯。接着,使膜垂直,将多余的溶液进行轧液除去后,为了使残留在膜面上的溶剂蒸发,吹入温度 25℃ 的空气 1 分钟使膜表面上的风速为 8m/sec,之后用 1% Na₂CO₃ 水溶液水解残留的酰基卤基团。之后,将其浸渍在 90℃ 的热水中 2 分钟,得到复合半透膜。所得复合半透

膜的透过水量为 $0.74\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$, 硼除去率为 92%, 偶氮基数相对于苯环数的比例、偶氮化合物的含有率均为 0。

[0162] (实施例 1 及 2 ~ 12、比较例 1、2)

[0163] 在室温 (20℃) 下, 将参考例 A 中得到的半透膜利用使用硫酸调节 pH 为 3 的 0.2 重量%的亚硝酸钠水溶液进行处理。此处生成反应中的亚硝酸的浓度可以根据存在的亚硝酸盐转化为亚硝酸的情况来确定。处理时间为 1 分钟, 将半透膜从亚硝酸水溶液中取出后, 浸渍在 20℃的水中 2 分钟, 结果半透膜从白色变为褐色。

[0164] 上述半透膜的分离功能层的黄色度为 14.8, 半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率为 0.065 重量%。进行半透膜的膜性能评价, 结果除盐率为 99.85%, 膜渗透通量为 $0.92\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$, 硼除去率为 93.8%, 溶质除去率、膜渗透通量均有提高 (实施例 1)。

[0165] 进而, 对亚硝酸钠浓度、处理时间、pH、亚硝酸处理前半透膜中不包括基材的部分中所含的间苯二胺含有率、分离功能层的黄色度、亚硝酸处理后半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率、亚硝酸处理后的温水处理温度进行各种改变, 得到半透膜 (实施例 2 ~ 12、比较例 1、2)。这些膜性能合并示于表 1。

[0166]

[表 1]

[表 1]	改性处理 A				胺含有率(重量%)	分离功能层黄色度	偶氮基数相对于苯环数的比例	偶氮化合物含有率(重量%)	温水处理温度(℃)	盐除去率(%)	膜渗透通量(m ³ /m ² /day)	硼除去率(%)	除去率比	透过水量比
	NaNO ₂ (重量%)	pH	处理时间(分钟)											
参考例 A	-	-	-	0.56	6.3	没有检测到	没有检测到	20	99.55	0.71	90.8	-	-	-
实施例 1	0.2	3	1	0.56	14.8	0.04	0.065	20	99.85	0.92	93.8	0.67	1.30	
实施例 2	0.2	3	1	1.51	23.4	0.07	0.303	20	99.89	0.89	94.4	0.61	1.25	
实施例 3	0.2	3	1	1.95	32.7	0.08	0.351	20	99.88	0.76	94.6	0.59	1.07	
实施例 4	0.2	2	1	1.51	20.6	0.07	0.259	20	99.81	1.01	92.6	0.80	1.42	
实施例 5	0.05	3	1	1.51	17.0	0.06	0.162	20	99.72	0.76	92.8	0.78	1.07	
实施例 6	2	3	1	1.51	20.8	0.07	0.265	20	99.85	0.99	93.3	0.73	1.39	
实施例 7	0.2	3	0.5	1.51	21.8	0.08	0.297	20	99.79	0.84	94.4	0.61	1.18	
实施例 8	0.2	3	5	1.51	21.4	0.08	0.303	20	99.80	1.04	91.8	0.89	1.46	
实施例 9	0.2	3	20	1.51	19.9	0.07	0.238	20	99.76	1.13	91.0	0.98	1.59	
实施例 10	0.2	3	1	1.51	23.0	0.07	0.299	30	99.87	0.88	94.2	0.63	1.24	
实施例 11	0.2	3	1	1.51	20.5	0.06	0.268	50	99.88	0.93	94.7	0.58	1.31	
实施例 12	0.2	3	1	1.51	16.7	0.06	0.204	95	99.80	1.04	93.3	0.73	1.46	
实施例 13	0.2	3	1	0.56	15.1	0.05	0.081	20	99.85	0.83	94.7	0.58	1.17	
比较例 1	0.2	3	1	0.21	8.2	0.02	0.032	20	99.75	1.21	86.4	1.48	1.70	
比较例 2	0.2	3	1	2.51	43.5	0.16	0.578	20	99.88	0.65	94.2	0.63	0.92	
比较例 3	-	-	-	0.56	9.0	0.01	0.038	20	99.60	0.70	90.7	1.01	1.99	
比较例 4	-	-	-	0.56	7.2	0.007	没有检测到	20	99.80	0.98	89.2	1.17	1.38	

[0167] 由实施例 1 ~ 3 及比较例 1、2 的结果可知,分离功能层的黄色度低于 10 时无法提高硼除去率,分离功能层的黄色度高于 40 时膜渗透通量降低,因此处理是无效

(ineffective) 的。另外,可知黄色度小于 10、且亚硝酸处理后半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率低于 0.05 重量%时、或高于 0.5 重量%时,膜性能均同样地降低,因此处理是无效的。

[0168] 由实施例 2 及 4 的结果可知,亚硝酸水溶液的 pH 降低时膜渗透通量进一步提高,但是硼除去率的提高效果降低。

[0169] 由实施例 2、5、6 的结果可知,亚硝酸水溶液的浓度低于 0.2 重量%时或高于 1 重量%时,可以提高膜性能,但是其效果降低。

[0170] 由实施例 2 及 7 ~ 9 的结果可知,亚硝酸处理时间短于 1 分钟时或长于 3 分钟时可以提高膜性能,但是其效果降低。

[0171] 由实施例 2 及 10 ~ 12 的结果可知,提高亚硝酸处理后的热水处理温度时膜性能也提高。

[0172] (实施例 13)

[0173] 在室温 (20℃) 下,将参考例 A 中得到的半透膜利用使用硫酸调节 pH 为 3 的 0.2 重量%的亚硝酸钠水溶液处理 1 分钟。将半透膜从亚硝酸水溶液中取出后,浸渍于 0.1 重量%的亚硫酸钠水溶液中,在室温下保存,结果半透膜由白色变为褐色。上述半透膜的分离功能层的黄色度为 15.1,半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率为 0.081 重量%。进行半透膜的膜性能评价,结果除盐率为 99.85%,膜渗透通量为 $0.83\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$,硼除去率为 94.7%,溶质除去率、膜渗透通量均有提高。

[0174] (比较例 3)

[0175] 将参考例 A 中得到的半透膜浸渍在 0.1 重量%的柯衣定溶液 (偶氮染料) 中 2 分钟。上述半透膜的分离功能层的黄色度为 9.0,亚硝酸处理后的半透膜中不包括基材的部分的偶氮化合物含有率为 0.038 重量%。进行半透膜的膜性能评价,结果除盐率为 99.60%,膜渗透通量为 $0.70\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$,硼除去率为 90.7%,与不浸渍在柯衣定溶液中的条件 (参考例 A) 下的情况基本相同。

[0176] (比较例 4)

[0177] 在室温 (20℃) 下,将参考例 A 中得到的半透膜利用调节 pH 为 7 的 0.02 重量%的次氯酸钠水溶液处理。处理时间为 1 分钟,将半透膜从次氯酸钠水溶液中取出后,进行水洗。上述半透膜的分离功能层的黄色度为 7.2,分离功能层内没有检测到偶氮化合物。进行上述半透膜的膜性能评价,结果除盐率为 99.80%,膜渗透通量为 $0.98\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$,硼除去率为 89.2%。

[0178] (实施例 14)

[0179] 在 35℃ 下,将参考例 B 的复合半透膜浸渍在利用硫酸调节 pH 为 3 的 2750mg/L 的亚硝酸钠水溶液中 45 秒 (改性处理工序 A)。之后,浸渍在 0.001 重量%间苯二胺和 0.1 重量%亚硫酸钠的混合溶液中 2 分钟的 (改性处理工序 B+C) 膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2,浸渍在 1.0 重量%的过氧化氢水溶液中 5 日的膜性能与过氧化氢水溶液浸渍前的膜性能的除去率比、透水量比示于表 3。

[0180] (实施例 15)

[0181] 除改性处理工序 (B+C) 中使间苯二胺的浓度为 0.002 重量%之外,与实施例 14 同样地制作复合半透膜。膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于

表 2。

[0182] (实施例 16)

[0183] 除改性处理工序 (B+C) 中使间苯二胺的浓度为 0.01 重量%之外,与实施例 14 同样地制作复合半透膜。膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2。

[0184] (比较例 5)

[0185] 将参考例 14 的复合半透膜浸渍在 0.1 重量%柯衣定水溶液中 1 小时的膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2。

[0186] (比较例 6)

[0187] 在 35℃下,将参考例 14 的复合半透膜浸渍在利用硫酸调节 pH 为 3 的 2750mg/L 的亚硝酸钠水溶液中 45 秒 (改性处理工序 A)。之后,浸渍在 0.1 重量%亚硫酸钠的混合溶液中 2 分钟的 (改性处理工序 C) 膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2。

[0188] (比较例 7)

[0189] 实施例 14 中,除使改性处理工序 (B+C) 的、间苯二胺的浓度为 0.0002 重量%之外,同样地制作复合半透膜。膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2。

[0190] (比较例 8)

[0191] 实施例 14 中,除使改性处理工序 (B+C) 的、间苯二胺的浓度为 0.05 重量%之外,同样地制作复合半透膜。膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率示于表 2,浸渍在 1.0 重量%的过氧化氢水溶液 5 日的膜性能与过氧化氢水溶液浸渍前的膜性能的除去率比、透水量比示于表 3。

[0192] (比较例 9)

[0193] 实施例 14 中,除使改性处理工序 (B+C) 的、间苯二胺的浓度为 0.1 重量%之外,同样地制作复合半透膜。膜性能、偶氮基数相对于苯环数的比例、和偶氮化合物的含有率一并示于表 2。

[0194]

[表 2]

	改性处理 A			胺含 有率 (重 量%)	分离 功能 层黄 色度	偶氮基数 相对于苯 环数的比 例	偶氮化合 物含有率 (重量%)	温水处理 温度(℃)	盐除去 率(%)	膜渗透通量 (m ³ /m ² /day)	硼除去 率(%)	除去率 比	透过水 量比
	NaNO ₂ (重 量%)	pH	处理时 间(分 钟)										
参考 例 B	-	-	-	0.23	5.2	-	-	20	99.67	0.74	92.0	-	-
实施 例 14	0.275	3	0.75	0.23	12.6	0.02	0.018	20	99.86	0.91	94.5	0.69	1.23
实施 例 15	0.275	3	0.75	0.23	15.5	0.03	0.031	20	99.86	0.84	94.8	0.65	1.14
实施 例 16	0.275	3	0.75	0.23	17.3	0.06	0.045	20	99.86	0.75	95.8	0.53	1.01
比较 例 5	-	-	-	0.23	42.8	0.03	0.219	20	99.65	0.70	91.8	1.03	0.95
比较 例 6	0.275	3	0.75	0.23	7.3	0.002	0.008	20	99.83	1.06	90.5	1.19	1.43
比较 例 7	0.275	3	0.75	0.23	9.3	0.005	0.014	20	99.85	1.03	90.9	1.14	1.39
比较 例 8	0.275	3	0.75	0.23	40.9	0.05	0.108	20	99.87	0.61	95.9	0.51	0.82
比较 例 9	0.275	3	0.75	0.23	43.9	0.12	0.198	20	99.88	0.31	96.9	0.39	0.42

[0195] [表 3]
[0196]

浸渍在过氧化氢中 5 日	偶氮基数相对于苯环数的比例	偶氮化合物含有率(重量%)	硼除去率(%)	膜渗透通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)	与初期值的除去率比	与初期值的透过水量比
实施例 14	0.02	0.018	92.5	0.99	1.36	1.09
比较例 8	0.05	0.108	93.0	0.68	1.71	1.11

[0197] 如表 2 所示,可知聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例小于 0.01、或超过 0.1 的比较例 5、比较例 6、比较例 7、比较例 9 中,难以同时实现高透过水量和高中性分子除去性。另一方面,实施例 14、实施例 15、实施例 16、特别是聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例在 0.01 ~ 0.05 的范围内的实施例 14、实施例 15 中,同时实现了高透过水量和高中性分子除去性。

[0198] 另外,可知黄色度超过 40、且复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率为 0.05 重量%以上的比较例 8、比较例 9 中,显示出高中性分子除去性,但透水性能降低,而且比较例 8 中,如表 3 所示,浸渍 5 日的过氧化氢时,膜性能降低。

[0199] 由此可知,聚酰胺分离功能层中的偶氮基数相对于苯环数的比例为 0.01 ~ 0.1、且复合半透膜中不包括基材的部分中的偶氮化合物的含有率小于 0.05 重量%的实施例中,显示出高透过水量、高中性分子除去性和耐久性提高。

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明的半透膜可以制造下述半透膜,所述半透膜的脱盐性能高、且也能以高除去率阻止利用现有半透膜难以高度阻止的在中性区域中不解离的物质。因此,利用上述半透膜,特别是在海水的脱盐中,能够以高除去率阻止难以高度阻止的硼,所以可以优选用于利用反渗透处理的饮用水制造。