

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580039008.8

[51] Int. Cl.

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 65/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 101056695A

[22] 申请日 2005.11.4

[21] 申请号 200580039008.8

[30] 优先权

[32] 2004.11.15 [33] JP [31] 330273/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/020670 2005.11.4

[87] 国际公布 WO2006/051888 英 2006.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.15

[71] 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 佐佐木崇夫 富冈洋树 中辻宏治

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 李建忠

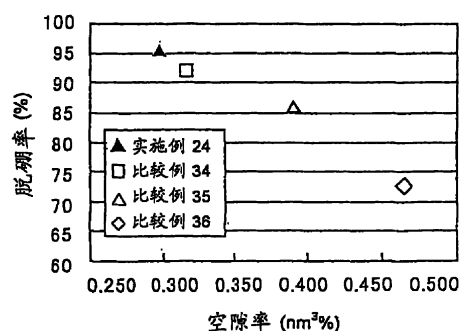
权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

复合半透膜及其制造方法以及使用该复合半透膜的元件、流体分离装置和含有硼的水的处理方法

[57] 摘要

本发明提供了复合半透膜及其制造方法以及使用该复合半透膜的元件、流体分离装置和含有硼的水的处理方法，所述复合半透膜包含分离功能层，该分离功能层包含多官能胺与多官能酰基卤的反应产物，其中，所述分离功能层与水溶性有机物质接触，并且当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5MPa 的操作压力下透过时，所述分离功能层具有 95% 以上的脱硼率，所述水溶性有机物质来自于表面活性剂或具有甲酰基、环氧烷基团、酰基卤、碳酸酯、氨基甲酸酯或烷基卤化物基团的化合物。



1. 一种复合半透膜，该复合半透膜包含分离功能层，所述分离功能层包含形成于多孔性基材膜上的多官能胺与多官能酰基卤的反应产物，

5 其中，将水溶性有机物质与所述分离功能层接触，和

当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述分离功能层具有 95%以上的脱硼率。

2. 如权利要求 1 所述的复合半透膜，其中，根据正电子湮没寿命谱
10 法的测定，所述分离功能层的平均孔隙半径为 0.25 nm 至 0.35 nm，空隙率为 0.2 nm³%至 0.3 nm³%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质是与构成所述分离功能层的氨基接触从而形成共价键的物质。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物
15 质是表面活性剂。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜，该复合半透膜可以通过将待处理的复合半透膜与所述水溶性有机物质接触而获得，当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述待处理的复合半透膜具有 99.5%以上的脱盐率
20 或者 3×10^{-8} m/s 以下的盐透过系数。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜，其中，所述多官能胺是芳族多官能胺。

7. 如权利要求 3 所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质包含选自具有甲酰基的化合物、具有甲酰基的化合物的衍生物、具有环
25 氧烷基团的化合物、具有环氧烷基团的化合物的衍生物、酰基卤、碳酸酯衍生物、氨基甲酸酯衍生物和烷基卤化物组成的组中的化合物或衍生物。

8. 如权利要求 7 所述的复合半透膜，其中，所述具有甲酰基的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的醛。

9. 如权利要求 7 所述的复合半透膜, 其中, 所述具有环氧烷基团的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的环氧化物。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜, 其中, 所述水溶性有机
5 物质的分子量为 1,000 以下。

11. 一种制造复合半透膜的方法, 该方法包括:

在多孔性基材膜上使多官能胺与多官能酰基卤接触, 从而通过缩聚反应形成含有聚酰胺的分离功能层; 和

10 将所述分离功能层与水溶性有机物质接触, 直到当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时, 脱硼率变为 95%以上。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中, 根据正电子湮没寿命谱法的测定, 所述分离功能层的平均孔隙半径为 0.25 nm 至 0.35 nm, 空隙率为 0.2 nm³%至 0.3 nm³%。

15 13. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中, 所述水溶性有机物质是与构成所述分离功能层的氨基接触从而形成共价键的物质。

14. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中, 所述水溶性有机物质是表面活性剂。

20 15. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中, 将所述水溶性有机物质与待处理的复合半透膜接触, 当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时, 所述待处理的复合半透膜具有 99.5%以上的脱盐率或者 3×10^{-8} m/s 以下的盐透过系数。

25 16. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中, 所述多官能胺是芳族多官能胺。

17. 如权利要求 13 所述的方法, 其中, 所述水溶性有机物质包含选自具有甲酰基的化合物、具有甲酰基的化合物的衍生物、具有环氧烷基团的化合物、具有环氧烷基团的化合物的衍生物、酰基卤、碳酸酯衍生物、氨基甲酸酯衍生物和烷基卤化物组成的组中的化合物或衍生物。

18. 如权利要求 17 所述的方法, 其中, 所述具有甲酰基的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的醛。

19. 如权利要求 17 所述的方法, 其中, 所述具有环氧烷基团的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的环氧化物。

5 20. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中, 所述水溶性有机物质的分子量为 1,000 以下。

21. 一种复合半透膜元件, 该元件包括权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜或者由权利要求 11 或 12 所述方法制造的复合半透膜。

10 22. 一种流体分离装置, 该流体分离装置包括权利要求 21 所述复合半透膜元件。

23. 一种含有硼的水的处理方法, 该方法包括使用权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜或者使用由权利要求 11 或 12 所述方法制造的复合半透膜。

复合半透膜及其制造方法以及使用该复合半透膜的元件、流体分离装置和含有硼的水的处理方法

5

技术领域

本发明涉及可用于对液体混合物进行选择分离的复合半透膜及其制造方法。例如，本发明涉及包含分离功能层的半透膜及其制造方法，以及使用所述复合半透膜的元件、流体分离装置和含有硼的水的处理方法，所述分离功能层包含形成于多孔性基材膜上的聚酰胺，并且所述半透膜可以有利地用于从海水或微咸水中脱除硼。

背景技术

近来已经在尝试通过半透膜来进行海水脱盐，并且，现在这种方法已经在全世界的水厂中投入实际应用。复合半透膜一般包含涂布在多孔性基材膜上的分离功能层。当通过使用交联芳族聚酰胺来形成分离功能层时，其优点是，由于包含苯环，所述层结实而具有刚性，而且所述层可以容易地通过芳族多官能胺与芳族多官能酰基卤的界面缩聚反应来形成，其它已知的优点还有，例如高脱盐率和高渗透流速(JP-A-1-180208 和 JP-A-2-115027)。

然而，目前本领域中对水质标准的控制越来越严格。特别是在常规处理中难以将海水中的微量硼降低到饮用水所允许的水平，因此已经提出了一些用于解决这一问题的复合半透膜(JP-A-11-19493 和 JP-A-2001-259388)。然而，当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，这些膜预期具有 0.5 m³/m²/天以下的膜渗透流速和至多约为 91%至 92%的脱硼率，因此期望开发出具有更高溶质脱除性能的复合半透膜。

作为提高复合半透膜的溶质脱除性能的方法，可以例举将新的反应物加到反应溶液中的方法。由于这一方法与常规方法没有太多区别，因

此其可用作简单的改良方法。例如，据报道，在复合半透膜中，通过分子中具有至少两个氨基的多胺组分与作为新的反应物的包含分子中具有至少两个卤代羰基的线性脂族多酰基氯的酸性组分来形成交联聚酰胺(日本专利 3,031,763)。尽管据报道，所述方法提供了具有高脱盐率和高渗透流速的复合半透膜及其制造方法，但是根据该方法，仍然无法进一步提高硼的脱除率。

另一方面，还有人尝试进行以下处理，即，将试剂与半透膜接触以提高选择性分离性能并提高其保持性。例如，可以举出这样的方法，其中将半透膜依次与含有相互反应的水溶性化合物的两种以上水溶液接触(JP-A-59-115704)。尽管该方法可以用来提高半透膜脱盐率的长期稳定性，但是脱硼率还没有提高到 95%。另外，还可以举出使用阴离子表面活性剂来进行后处理的方法(JP-A-62-110706)。尽管该方法可以用于防止半透膜除菌中渗透流速的降低，但是脱硼率还没有提高到 95%。

另外，还可以举出用具有至少一个醛基的化合物的溶液涂布聚酰胺分离功能层的表面的方法(JP-A-2004-243198)。尽管该方法可以用于实现老化稳定性和高渗透流速，但是脱硼率还没有提高到 95%。另外，虽然还可以举出使胺反应剂或者氧化剂作用于聚酰胺复合膜的方法(美国专利 4,964,998)，但是脱硼率还没有提高到 95%。

20 发明内容

本发明的一个目的是提供一种复合半透膜及其制造方法，所述复合半透膜具有高的脱盐率，并且即使对于诸如硼酸等在中性区不解离的物质也具有高的脱除性能。

为了实现上述和其它目的，本发明提供了一种包含分离功能层的复合半透膜，所述分离功能层包含形成于多孔性基材膜上的多官能胺与多官能酰基氯的反应产物，其中，通过将水溶性有机物质与所述分离功能层接触，所述复合半透膜具有适宜的渗透流速和 95%以上的脱硼率。

具体地说，本发明涉及如下方案：

(1) 一种复合半透膜，该复合半透膜包含分离功能层，所述分离功能

层包含形成于多孔性基材膜上的多官能胺与多官能酰基卤的反应产物，
其中，将水溶性有机物质与所述分离功能层接触，和

当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体（TDS）
浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述分离功能
5 层具有 95%以上的脱硼率。

(2) 如(1)所述的复合半透膜，其中，根据正电子湮没寿命谱法的测定，所述分离功能层的平均孔隙半径为 0.25 nm 至 0.35 nm，空隙率（vacancy content）为 0.2 nm³%至 0.3 nm³%。

(3) 如(1)或(2)所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质是与
10 构成所述分离功能层的氨基接触从而形成共价键的物质。

(4) 如(1)或(2)所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质是表面活性剂。

(5) 如(1)或(2)所述的复合半透膜，该复合半透膜可以通过将待处理的复合半透膜与所述水溶性有机物质接触而获得，当温度为 25℃、pH 为
15 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述待处理的复合半透膜具有 99.5%以上的脱盐率或者 3×10^{-8} m/s 以下的盐透过系数。

(6) 如(1)或(2)所述的复合半透膜，其中，所述多官能胺是芳族多官能胺。

(7) 如(3)所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质包含选自具有甲酰基的化合物、具有甲酰基的化合物的衍生物、具有环氧烷（oxilanyl）基团的化合物、具有环氧烷基团的化合物的衍生物、酰基卤、碳酸酯衍生物、氨基甲酸酯衍生物和烷基卤化物组成的组中的化合物或衍生物。

(8) 如(7)所述的复合半透膜，其中，所述具有甲酰基的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的醛。

(9) 如(7)所述的复合半透膜，其中，所述具有环氧烷基团的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的环氧化物。

(10) 如(1)或(2)所述的复合半透膜，其中，所述水溶性有机物质的分

子量为 1,000 以下。

(11) 一种制造复合半透膜的方法，该方法包括：

在多孔性基材膜上使多官能胺与多官能酰基卤接触，从而通过缩聚反应形成含有聚酰胺的分离功能层；和

5 将所述分离功能层与水溶性有机物质接触，直到当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，脱硼率变为 95%以上。

(12) 如(11)所述的方法，其中，根据正电子湮没寿命谱法的测定，所述分离功能层的平均孔隙半径为 0.25 nm 至 0.35 nm，空隙率为 0.2 nm³%
10 至 0.3 nm³%。

(13) 如(11)或(12)所述的方法，其中，所述水溶性有机物质是与构成所述分离功能层的氨基接触从而形成共价键的物质。

(14) 如(11)或(12)所述的方法，其中，所述水溶性有机物质是表面活性剂。

15 (15) 如(11)或(12)所述的方法，其中，将所述水溶性有机物质与待处理的复合半透膜接触，当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述待处理的复合半透膜具有 99.5%以上的脱盐率或者 3×10^{-8} m/s 以下的盐透过系数。

20 (16) 如(11)或(12)所述的方法，其中，所述多官能胺是芳族多官能胺。

(17) 如(13)所述的方法，其中，所述水溶性有机物质包含选自由具有甲酰基的化合物、具有甲酰基的化合物的衍生物、具有环氧烷基团的化合物、具有环氧烷基团的化合物的衍生物、酰基卤、碳酸酯衍生物、氨基甲酸酯衍生物和烷基卤化物组成的组中的化合物或衍生物。

25 (18) 如(17)所述的方法，其中，所述具有甲酰基的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的醛。

(19) 如(17)所述的方法，其中，所述具有环氧烷基团的化合物是具有至少两个能够通过共价键结合到胺上的官能团的环氧化物。

(20) 如(11)或(12)所述的方法，其中，所述水溶性有机物质的分子量

为 1,000 以下。

(21) 一种复合半透膜元件，该元件包括(1)或(2)所述的复合半透膜或者由(11)或(12)所述方法制造的复合半透膜。

(22) 一种流体分离装置，该流体分离装置包括(21)所述复合半透膜
5 元件。

(23) 一种含有硼的水的处理方法，该方法包括使用(1)或(2)所述的复合半透膜或者使用由(11)或(12)所述方法制造的复合半透膜。

附图说明

10 图 1 是显示所述复合半透膜中分离功能层的空隙率与脱硼率的关系的图。

具体实施方式

本发明提供了一种复合半透膜，该复合半透膜具有高的脱盐性能，
15 并且即使对于在中性区不解离并因此难以采用常规的反渗透膜进行高度脱除的物质也能够以高的脱除率进行脱除。因此，由于复合半透膜能够以高的脱除率脱除硼(迄今，特别是在海水的脱盐中，难以高度脱除硼)，因此所述复合半透膜可以适当地用于通过反渗透来制备饮用水。

本发明的复合半透膜可以适当地作为用于由盐水或海水获得硼含量
20 低的新鲜水的复合半透膜，并且在这种复合半透膜中，使水溶性有机物质与分离功能层接触，所述分离功能层包含形成于多孔性基材膜上的多官能胺与多官能酰基卤的反应产物，当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时，所述分离功能层具有 95%以上的脱硼率。

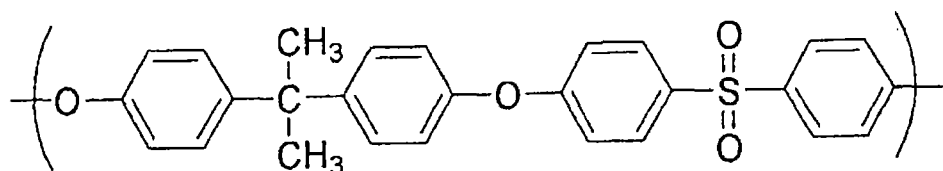
25 通常，总溶解固体是指溶解的固体总量，其由“质量/体积”或者重量比表示。根据该定义，总溶解固体可以根据在 39.5℃至 40.5℃的温度将水滤过 0.45 μm 滤器时的残留物重量来计算，更常见的是总溶解固体由实际盐含量(S)来换算。

本发明的复合膜中的多孔性基材膜基本上不具有分离离子等的功

能, 其用来增强主要发挥膜的分离功能的分离功能层。多孔性基材膜中的孔径和孔隙分布没有特别限制。例如, 优选基材膜具有均一的孔隙, 或者其孔隙分布方式为, 孔隙的尺寸从涂布有分离功能层的膜表面的一侧到其另一侧逐渐增大, 并且在膜的涂布有分离功能层的表面一侧的孔径优选为 0.1 nm 至 100 nm。

多孔性基材膜的材料和形状也没有特别限制。例如, 优选的是用织物增强的聚砜、醋酸纤维素、聚氯乙烯或者它们的混合物, 所述织物包含选自聚酯和芳族聚酰胺中的至少一种材料作为主要组分。所用材料特别优选为具有高的化学稳定性、机械稳定性和热稳定性的聚砜。

具体地说, 更为优选具有下述化学式的重复单元的聚砜, 这是因为其孔径容易控制并且其尺寸稳定性高。



例如, 将聚砜的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液流延在诸如密织或非织造的聚酯织物等基层物质上, 以在其上形成具有预定厚度的层, 然后通过在水中进行的湿法凝固而获得多孔性基材膜。如此形成的基材膜的表面的主要部分具有直径为 10 nm 以下的孔隙。

前述多孔性基材膜和基层物质的厚度会影响到复合半透膜的强度和制造元件时的填充密度。为了获得足够的机械强度和填充密度, 其厚度优选为 50 μm 至 300 μm , 更优选为 100 μm 至 250 μm 。而且, 多孔性基材的厚度优选为 10 μm 至 200 μm , 更优选为 30 μm 至 100 μm 。

所述多孔性基材膜的构成可以借助扫描电子显微镜、透射电子显微镜或者原子力显微镜进行观察。例如, 在使用扫描电子显微镜进行观察时, 从基层物质上剥下多孔性基材, 然后用冷冻切片法进行切片, 从而获得用于截面观察的样品。用铂、铂-钯或者四氧化钨(优选使用四氧化钨)薄薄地涂布所述样品, 并用高分辨率场发射型扫描电子显微镜(UHR-FE-SEM)在 3 kV 至 6 kV 的加速电压下进行观察。对于高分辨率场发射型扫描电子显微镜, 例如可以使用日立公司制造的型号为 S-900

型的电子显微镜。多孔性基材的膜厚和表面孔隙的直径可以由所获得的电子照片来测定。本发明现在所指的厚度和孔径指的是平均值。

优选所述分离功能层是对酸或碱具有化学稳定性的交联聚酰胺，或者其含有作为主要组分的交联聚酰胺。交联聚酰胺通过多官能胺与多官能酰基卤的界面缩聚反应形成，并且所述多官能胺和多官能酰基卤中的至少一种包含三官能团以上的多官能化合物。

为了获得足够的分离性能和透水量，分离功能层的厚度通常为 0.01 μm 至 1 μm ，更优选为 0.1 μm 至 0.5 μm 。

多官能胺是指一个分子中具有至少两个伯氨基和/或仲氨基的胺。其例子包括：其中至少两个氨基结合到苯环的邻位、间位或对位的芳族多官能胺，例如苯二胺、苯二甲胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯和 3,5-二氨基苯甲酸；脂族胺，例如，乙二胺和丙二胺；脂环族多官能胺，例如 1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、哌嗪、1,3-联哌啶基丙烷和 4-氨基甲基哌嗪；等等。首先从膜的选择性分离性能、透过性和耐热性的角度来看，优选一个分子中具有 2 至 4 个伯氨基和/或仲氨基的芳族多官能胺。作为多官能芳族胺，优选的是间苯二胺、对苯二胺和 1,3,5-三氨基苯。其中，从易得性和操作性的角度来看，更优选间苯二胺(下文称为“m-PDA”)。这些多官能胺可以单独使用，或者作为混合物使用。

多官能酰基卤是指在一个分子中具有至少两个卤代羰基的酰基卤。其例子包括：三官能酰基卤，例如 1,3,5-苯三酰氯、1,3,5-环己烷三酰氯和 1,2,4-环丁烷三酰氯等；二官能酰基卤，例如芳族二官能酰基卤，如联苯基二酰氯、偶氮苯二酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯和萘二酰氯；脂族二官能酰基卤，如己二酰氯和癸二酰氯；脂环族二官能酰基卤，如环戊烷二酰氯、环己烷二酰氯和四氢呋喃二酰氯；等等。从与多官能胺的反应性的角度来看，多官能酰基卤优选为多官能酰基氯。从膜的选择性分离性能和耐热性的角度来看，优选的是一个分子中具有 2 至 4 个碳酰氯基团的多官能芳族酰基氯。从易得性和操作性的角度来看，首先更优选的是 1,3,5-苯三酰氯。这些多官能酰基卤可以单独使用或者作为混合物使用。

所述水溶性有机物质是指能够以 0.01 ppm 以上溶解在水中的有机化合物。优选的有机化合物根据分离功能层的组成和类型进行选择。选择标准是与主要具有分离性能的分层功能层相互作用的强度,这根据共价键、静电相互作用、氢键、配位键和非极性相互作用(范德华键、CH- π 相互作用、 π - π 堆积相互作用等)来综合判断。相互作用的强度优选为 10 kJ/mol 以上。另外,如果需要,也可以混合有无机化合物。

所述水溶性有机物质优选为液体或气体的形式、水溶性有机物质的溶液形式或者水溶性有机物质与化学惰性气体的混合物形式。另外,从操作的角度来看,水溶性有机物质的水溶液由于方便而更为优选。

10 当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时,如此获得的复合半透膜具有 95%以上的脱硼率。在以上所述测定条件下,水渗透流速优选为 0.2 m³/m²/天至 2.0 m³/m²/天,更优选为 0.4 m³/m²/天至 1.5 m³/m²/天。

另外,为获得具有前述性能的复合半透膜,待处理的复合半透膜在 15 与所述水溶性有机物质接触后,当温度为 25℃、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时,待处理的复合半透膜优选具有 99.5%以上的脱盐率或者 3×10^{-8} m/s 以下的盐透过系数。当对没有满足这些范围的待处理复合半透膜进行处理时,其需要与高浓度的水溶性有机物质长时间接触,这有时会显著损害处理 20 效率。更优选脱盐率为 99.7%以上或者盐透过系数为 3×10^{-8} m/s 以下。盐透过系数中所述的“盐”与实际盐含量(S)中的“盐”具有相同的含义。

在分离功能层包含含有交联芳族聚酰胺作为组分的聚合物的情况中,作为所述水溶性有机物质,可以适当地使用与构成分离功能层的氨基接触而形成共价键的有机物质,或者使用表面活性剂。

25 合理的考虑是,分离功能层中的氨基存在于聚酰胺分子链的末端部分,或者存在于吸附并保留在分离功能层的间隙中的低分子化合物(单体和/或低聚物)中,而与氨基接触而形成共价键的水溶性有机物质是指具有至少一种以下元素的化合物,该元素与氨基形成共价键,或者与作为碱催化剂的氨基通过自反应而形成共价键。

具体地说, 其包括例如具有卤代羰基、甲酰基、卤代烷基、羟基、环氧烷基团和异氰酸酯基中的至少一个官能团的化合物, 或者酸酐、酯、具有碳双键的化合物、磺酰卤等。其中, 由于具有特别高效地提高脱硼率的化合物是那些具有甲酰基或环氧烷基团的那些化合物和/或其衍生物, 因此含有这些化合物或其衍生物的有机物质优选用作所述水溶性有机物质。衍生物是指这样的合成子, 其为具有能够通过使用已知合成反应与上述官能团发生异构转化的官能团的有机物质。

具有甲酰基的化合物可以是脂族、芳族或者杂环化合物中的任意一种物质。例如, 它们包括甲醛、低聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、
10 棕榈醛、硬脂醛、油醛、缩水甘油醛、3-羟基丙醛、核糖、羟乙醛、2,4-己二醛、苯甲醛、水杨醛、2-萘醛、羟基苯甲醛、二羟基苯甲醛、二甲基氨基苯甲醛、甲酰基苯甲醛、烟醛、异烟醛、2-糠醛、乙醇醛、乳醛、甘油醛、酒石醛、柠檬醛、丙酮醛、乙酰乙醛、苯甲醛、蒽醛、丙炔醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、肉桂醛、乙二醛、苹果醛、2-氯苹果醛、
15 琥珀醛、戊二醛、己二醛、马来醛、富马醛、邻苯二甲醛、间苯二甲醛、对苯二甲醛和乙二胺四乙醛。它们的衍生物包括例如水合产物、缩醛和亚硫酸氢加合物。另外, 具有能够与酰胺共价结合的两个以上官能团的醛优选作为能够预期有各种相互作用的化合物。具体地说, 它们包括缩水甘油醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、乙二醛、苹果醛、2-氯苹果醛、琥珀醛、
20 戊二醛、己二醛、邻苯二甲醛、间苯二甲醛和对苯二甲醛。

具有环氧烷基团的化合物包括例如表氯醇、缩水甘油醛、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、苯酚五乙二醇缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、二溴苯基缩水甘油醚、月桂醇十五乙二醇缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、
25 1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二丙三醇聚缩水甘油醚、聚丙三醇聚缩水甘油醚、山梨醇聚缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、N-缩水甘油基苯邻二甲酰亚胺、乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙

二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。其衍生物包括由卤化氢开环的产物。另外，具有能够与胺共价结合的两个以上官能团的环氧化物优选作为能够预期有各种相互作用的化合物。具体地说，它们包括表氯醇、缩水甘油醛、烯丙基缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二丙三醇聚缩水甘油醚、聚丙三醇聚缩水甘油醚、山梨醇聚缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。

具有卤代羰基的化合物包括：芳族酰基卤，例如 1,3,5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、联苯基二酰氯、萘二酰氯、苯甲酰氯、2-氰基苯甲酰氯、3-氰基苯甲酰氯、4-氰基苯甲酰氯、2-硝基苯甲酰氯、3-硝基苯甲酰氯、4-硝基苯甲酰氯、2-二甲基氨基苯甲酰氯、3-二甲基氨基苯甲酰氯、4-二甲基氨基苯甲酰氯、2-糠酰氯、1-萘酰氯、2-萘酰氯、2-烟酰氯、异烟酰氯、吡啶甲酰氯、2-吡嗪碳酰氯、异唑-5-碳酰氯和 2-噻啉碳酰氯；和脂族酰基卤，例如草酰氯、富马酰氯、苹果酰氯、二甲基苹果酰氯、琥珀酰氯、戊二酰氯、2,2'-氧二乙酰氯、己二酰氯、癸二酰氯、环戊烷二酰氯、环己烷二酰氯、四氢呋喃二酰氯、乙酰氯、丙酰氯、丁酰氯、戊酰氯、异戊酰氯、异丁烯酰氯、新戊酰氯、肉桂酰氯、巴豆酰氯、乙基苹果酰氯、苯基乙酰氯、环丙烷碳酰氯、环丁烷碳酰氯、环戊烷碳酰氯、环己烷碳酰氯、甲氧基乙酰氯、乙氧基乙酰氯、苯氧基乙酰氯、2-甲基苯氧基乙酰氯、2-乙基苯氧基乙酰氯、(4-氯苯基)氧乙酰氯、(苯硫基)乙酰氯、苄氧基乙酰氯、2-氟丙酰氯、2-氯丙酰氯、2-溴丙酰氯、七氟丁基氯、乙酰氧基乙酰氯、三氟乙酰氯、三氯乙酰氯、(-)-薄荷烷氧基乙酰氯和异唑-5-碳酰氯。

具有卤代烷基的化合物包括氯代乙烷、1-氯代丙烷、2-氯代丙烷、1-氯代丁烷、2-氯代丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、1-氯-1,1-二甲基乙烷、苄基氯、

烯丙基氯、炔丙基氯、1,2-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、2-氯乙醇、3-氯丙醇、2-氯乙基甲基醚、3-氯丙基甲基醚、双(2-氯乙基)醚、氯代丙酮、2-氯代苯乙酮、氯代乙酸甲酯、N,N-二甲基氯代乙酰胺等。卤素原子不限于氯,也可以是溴或碘。

5 酯包括:碳酸酯化合物,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二烯丙酯、碳酸二(2-氯代乙基)酯、碳酸二苯酯、碳酸二(4-硝基苯基)酯、碳酸烯丙基乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、4-甲基-1,3-二氧戊-2-酮、焦碳酸二甲酯、焦碳酸二乙酯、焦碳酸二叔丁酯和焦碳酸二苄酯;和氨基甲酸酯化合物,例如 N-乙基氨基甲酸乙酯、N-苯基氨基甲酸甲酯、N-(2-
10 氯代乙基)氨基甲酸乙酯、1-哌啶氨基甲酸乙酯、1-哌嗪氨基甲酸乙酯、1-吗啉氨基甲酸甲酯、N-甲基氨基甲酸乙酯、N-苯基氨基甲酸乙酯、2-噁唑烷二酮和 3-甲基-2-噁唑烷。

据认为,在表面活性剂与分离功能层接触时,在它们之间会发生共价键以外的相互作用。在这种情况下,从提供由静电相互作用产生的效果的角度来看,在显示分离功能层的表面电荷的 ζ 电位为负时,优选使用
15 阳离子表面活性剂,而在 ζ 电位为正时,优选使用阴离子表面活性剂。作为阳离子表面活性剂,可以适当地使用季铵盐,其例子包括氯化烷基三甲基铵、氯化二硬脂基二甲基苄基铵、氯化硬脂基二甲基苄基铵、氯化硬脂基三甲基苄基铵、氯化鲸蜡基三甲基铵、氯化鲸蜡基吡啶鎓、苯
20 扎氯铵、氯化三正辛基铵、苄索氯铵和氯化月桂基三甲基铵。作为阴离子表面活性剂,可以优选使用烷基磺酸盐和硫酸酯。

另外,所述水溶性有机物质的分子量优选为 1,000 以下。当分子量超过 1,000 时,该物质较少扩散到分离功能层的内部,并且需要长时间的相互作用,这有时会无法获得充分的效果。其分子量更优选为 800 以下,
25 最优选为 500 以下。

溶质透过系数可以根据下述方法来获得。下式称为基于非平衡热力学的反渗透传输方程。

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

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

在此, J_v 是通过膜的渗透流体积($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$); L_p 是膜的纯水透过系数($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$); ΔP 是膜两侧的压差(Pa); σ 是膜的溶质反射系数; $\Delta\pi$ 是膜两侧的渗透压差(Pa); J_s 是溶质的膜渗透流速($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$); P 是溶质的透过系数(m/s); C_m 是膜表面的溶质浓度(mol/m^3); C_p 是通过膜的透过液的浓度(mol/m^3); 以及 C 是膜两侧的浓度(mol/m^3)。在膜两侧的浓度差非常大时(例如在反渗透膜的情况中), 膜两侧的平均浓度 C 没有任何实际意义。因此, 常用的是由式(2)相对于膜厚进行积分得到的下式。

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

其中

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

并且 R 是实际脱除率, 其定义如下:

$$R = 1 - C_p/C_m$$

如果 ΔP 是变化的, 那么 L_p 按式(1)计算。如果 R 经测定获得, 同时 J_v 是变化的, 并且相对于 R 和 $1/J_v$ 的图线对式(3)和(4)进行曲线拟合时, 那么可以同时获得 P 和 σ 。

采用以上结构, 当温度为 25°C 、pH 为 6.5、硼浓度为 5 ppm 且总溶解固体浓度为 3.5 重量%的海水在 5.5 MPa 的操作压力下透过时, 本发明的复合半透膜可以具有 95%以上的脱硼率。该复合半透膜提供高的脱硼性能(这是前所未知的), 并且可以用于在海水脱盐中进行脱硼。另外, 可以采用 ICP 发射光谱分析装置测定硼的浓度。

另外, 在本发明的复合半透膜中, 优选的是, 通过正电子湮没寿命谱法的测定, 分离功能层的平均孔隙半径为 0.25 nm 至 0.35 nm, 并且空隙率为 $0.2 \text{ nm}^3\%$ 至 $0.3 \text{ nm}^3\%$ 。

正电子湮没寿命谱法是这样的技术, 其中, 测定样品中的正电子入射到其湮灭的周期(约为数百皮秒(ps)至数十纳秒(ns)), 并根据湮没寿命, 无损评价诸如 0.1 nm 至 10 nm 范围的孔隙的尺寸、其数量密度和尺寸分布等信息。这些测定的细节描述于例如《*Experimental Chemistry Course*(实验化学教程)》(第4版, 第14卷, 第485页, 由 Chemical Society of Japan (日本化学会) 编辑; Maruzen(1992)) 中。

根据正电子束源的种类, 可以将这种方法分为两种类型。一种是使用放射性同位素(^{22}Na)的 ^{22}Na 法, 该方法适合于树脂、粉末、纤维、流体等的孔隙评价。另一种是使用由作为正电子束源的电子束型加速器发射的正电子束的正电子束法, 该方法可用于对形成在各种基材上的厚度为约数百纳米的薄膜进行孔隙评价。具体地说, 后一种方法即正电子束法更优先用作复合半透膜的分离功能层的测定方法, 这是因为, 即使在复合半透膜是待测定样品的情况中, 也可以只通过保持样品在干燥状态来测定分离功能层, 无需诸如从复合半透膜分离所述分离功能层等任何特殊处理。

10 在正电子束法中, 可以通过将要撞击样品的正电子束的能量大小来调节从样品表面起的深度方向上的测定区。随着能量的增加, 测定区将包括距离样品表面更深的部分。但是深度取决于样品的密度。在复合半透膜的分离功能层的测定中, 当正电子束以约 1 keV 的能量进行撞击时, 通常测定到距离样品表面 50 nm 至 150 nm 深度的区域。此外, 对于厚度为约 150 nm 至 300 nm 的分离功能层, 可以选择性地测定分离功能层的中间部分。

正电子和电子通过库仑力相互结合而形成类似中性氢原子的正电子素 Ps。Ps 含有仲-正电子素 p-Ps 和正-正电子素 o-Ps, 这取决于正电子和电子是反平行自旋还是平行自旋。由自旋统计得出, 这两种物种以 1 : 3 的比例形成。各物种的平均寿命分别为: p-Ps 为 125 ps, 而 o-Ps 为 140 ns。在凝聚状态的物质中, o-Ps 与另一种电子重叠而不是其与自身结合(这种现象称为拾取湮灭)的概率增大, 导致 o-Ps 的平均寿命降低到数纳秒。由于绝缘物质中 o-Ps 的湮灭是由于 o-Ps 与该物质的孔壁中存在的电子重叠造成的, 因此孔径越小, 湮灭速度的增加越快。即, o-Ps 的湮没寿命 τ 可能与绝缘物质中存在的孔隙的尺寸有关。

25 可以按照非线性最小二乘法程序 POSITRONFIT(其细节描述在例如 P. Kierkegaard 等的 *Computer Physics Communications*, 第 3 卷, 第 240 页, North Holland Publishing Co.(1972)), 将通过正电子湮没寿命谱法测得的正电子湮没寿命曲线分割为 4 个部分, 根据第 4 部分的分析结果来得出

由上述 o-Ps 的拾取湮灭而引起的湮没寿命 τ 。

根据上述正电子湮没寿命 τ ，由下式(6)获得本发明的复合半透膜的分离功能层中的平均孔隙半径 R 。式(6)表示以下情况的关系：假设在厚度为 ΔR 的电子层中，o-Ps 存在于半径为 R 的孔隙中，由此根据经验确定
5 ΔR 为 0.166 nm(其细节描述在例如 Nakanishi 等的 *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 第 27 卷, 第 1419 页, John Wiley & Sons, Inc.(1989))。

$$\tau^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] \quad (6)$$

本发明的复合半透膜的分离功能层中的空隙率可以通过以下方法获得。假设通过上述方法获得的复合半透膜的分离功能层的平均孔隙半径为 $R(\text{nm})$ ，大致呈球状的孔隙的平均体积 $V(\text{nm}^3)$ 可以表示为 $V = (4\pi R^3)/3$ 。根据这一体积，可以将复合半透膜的分离功能层中的空隙率($\text{nm}^3\%$)表示为 $V \times I$ 。此处的 I 是 o-Ps 相对于正电子撞击总数的比例。采用空隙率 $V \times I$ 的一些例子例如公开在上述 Nakanishi 的文献等中。
10

对于具有足够的溶质脱除性能以及渗透水体积的复合半透膜，如上所述，其平均孔隙半径优选为 0.25 nm 至 0.35 nm，并且空隙率优选为 0.2 $\text{nm}^3\%$ 至 0.3 $\text{nm}^3\%$ 。当满足这些范围时，复合半透膜对中性区不解离的溶质(例如硼酸)表现出高的脱除率，并保持足够的渗透水体积。
15

下面接着将描述制造本发明的复合半透膜的方法。

例如，可以通过含有上述多官能胺的水溶液与含有多官能酰基卤的不混溶于水的有机溶剂溶液的界面缩聚反应，在多孔性基材膜的表面上，形成构成复合半透膜的分离功能层的骨架。
20

含有多官能胺的水溶液中的多官能胺浓度优选为 2.5 重量%至 10 重量%，更优选为 3 重量%至 5 重量%。当浓度处于该范围时，可以获得足够的脱盐性能和水渗透率。含有多官能胺的水溶液可以含有任何其它不影响多官能胺与多官能酰基卤反应的表面活性剂、有机溶剂、碱性化合物和抗氧化剂。表面活性剂提高多孔性基材膜表面的润湿性并能够有效地降低胺水溶液和非极性溶剂的表面张力。有机溶剂可以用作界面缩聚
25

反应的催化剂，并且将其加入到反应体系中可以加快界面缩聚反应。

为了在多孔性基材膜上进行界面缩聚反应，首先要使上述多官能胺的水溶液与膜接触。优选所述溶液均匀连续地与膜表面接触。具体地说，例如，可以用含有多官能胺的水溶液涂布多孔性基材膜，或者将多孔性
5 基材膜浸在含有多官能胺的水溶液中。多孔性基材膜与含有多官能胺的水溶液的接触时间优选为 1 秒至 10 分钟，更优选为 10 秒至 3 分钟。

在含有多官能胺的水溶液与多孔性基材膜接触后，对该膜进行充分脱水使得膜上没有残留的液滴。充分脱水可以防止膜性能的下降，因为膜上存在一些液滴会变成表面缺陷。脱水可以根据例如 JP-A-2-78428 所
10 描述的方法进行。具体地说，在与含有多官能胺的水溶液接触后，可以垂直放置多孔性基材膜，使得过量的水溶液自然流下；或者使氮气等通过气嘴吹送至多孔性基材膜，使得多孔性基材膜暴露于氮气等，从而对其进行强制脱水。如此脱水之后，可以干燥膜表面以除去水溶液中的一部分水。

15 接着，在如此与含有多官能胺的水溶液接触后，进一步使基材膜与含有多官能酰基卤的有机溶剂溶液接触，从而通过界面缩聚反应形成包含聚酰胺的交联的分离功能层的骨架。

有机溶剂溶液中的多官能酰基卤的浓度优选为 0.01 重量%至 10 重量%，更优选为 0.02 重量%至 2.0 重量%。当浓度处于该范围时，可以获得足够的反应速度并能够抑制副反应。另外，优选向有机溶剂溶液中加入
20 诸如 N,N-二甲基甲酰胺等丙烯酰化催化剂，由此加快界面缩聚反应。

优选有机溶剂不与水混溶，其能够溶解酰基卤并且不破坏多孔性基材膜。对此，可以采用的是对氨基化合物和酰基卤呈惰性的任何物质。其优选例子包括烃类化合物，如正己烷、正辛烷和正癸烷。

25 使含有多官能酰基卤的有机溶剂溶液与氨基化合物水溶液相接触的方法可以采用与用含有多官能胺的水溶液涂布多孔性基材膜的方法相同的方式进行。

为了按上述方式在多孔性基材膜上形成含有交联聚酰胺的分离功能层，使含有酰基卤的有机溶剂溶液与氨基化合物水溶液相接触而进行界

面缩聚反应，之后，优选从膜上除去过量的溶剂。为了除去溶剂，例如可以将膜垂直放置，使得过量的有机溶剂自然流下。

通过增加如下步骤，由上述方法获得的复合半透膜可以获得改善的该复合半透膜的脱除性能和水渗透率：在 50℃至 150℃，优选在 70℃至 130℃，进行 1 秒至 10 分钟，优选为 1 分钟至 8 分钟的热处理等步骤。

另一方面，分离功能层进一步结合有脂族丙烯基的复合半透膜具有适宜的性能。这样的复合半透膜可以例如通过如下方法制造：使含有上述多官能酰基卤和不同脂族酰基卤的有机溶剂溶液与接触了上述多官能酰基卤水溶液的基材膜接触，或者使上述多官能酰基卤与接触了上述多官能酰基卤水溶液的基材膜接触，以通过界面缩聚反应在多孔性基材膜上形成含有交联聚酰胺的分离功能层，然后进一步与含有不同于上述多官能酰基卤的脂族酰基卤的有机溶剂溶液接触。

在这种情况下，有机溶剂溶液中的多官能酰基卤的浓度也优选为 0.01 重量%至 10 重量%，更优选为 0.02 重量%至 2 重量%。当该浓度为 0.01 重量%以上时，可以得到充分的反应速度。当该浓度为 10 重量%以下时，可以抑制副反应。

此外，当分离功能层通过在单一有机溶剂溶液中混合多官能酰基卤和脂族酰基卤来形成时，相对于多官能酰基卤，脂族酰基卤的浓度优选为 5 摩尔%至 50 摩尔%，更优选为 10 摩尔%至 30 摩尔%。当该浓度为 5 摩尔%以上时，可以充分地获得脱除性能。当该浓度为 50 摩尔%以下时，可以抑制脱盐性能和渗透流速的下降。

在本发明中，将通过多官能胺水溶液与含有多官能酰基卤的有机溶剂溶液的界面缩聚反应形成的交联聚酰胺分离功能层与水溶性有机物质接触来形成复合半透膜。使水溶性有机物质与交联聚酰胺分离功能层接触的方法没有特别限定。该方法包括例如以下方法：将整个半透膜浸入到水溶性有机物质中的方法，或者在水溶性有机物质是液体时，在分离功能层的表面上涂布水溶性有机物质的方法，或者在水溶性有机物质为气体时，使半透膜穿过水溶性有机物质的气氛中的方法。另外还可以使用如下方法：将水溶性有机物质溶解在不影响待处理的复合半透膜的溶

剂中，并将该溶液涂布在待处理的复合半透膜上的方法，或者将待处理的复合半透膜浸在该溶液中的方法。不影响待处理的复合半透膜的溶剂是这样的溶剂，该溶剂不使待处理的复合半透膜的半透膜层或者多孔性基膜层的骨架明显溶解或者溶胀，并且不明显损害膜性能。其优选的例子包括水、醇和烃类等。其中，考虑到水溶性有机物质的溶解性、易操作性和经济性，优选使用的是水。

在这种情况下，相对于所述溶剂，水溶性有机物质的浓度优选为 10 ppm 至 50 重量%，更优选为 0.01 重量%至 20 重量%。这是因为在 0.01 重量%以上的浓度，接触充分，并且可以获得作为本发明效果的脱
10 硼性能，并且对溶剂显示出充分的溶解度，在浓度为 20 重量%以下时，降低了成本。

为了通过接触获得充分的效果，优选在温度为 0℃至 100℃的气氛中进行接触。该温度优选为 70℃以下。当反应在超过 100℃的温度进行时，会导致膜的热收缩，从而易于降低水渗透量。

15 反应时间优选为 10 秒至 500 小时。当反应时间少于 10 秒时，反应进行得不够充分，当反应时间超过 500 小时时，生产效率显著变差。

虽然可以按原样使用如此获得的复合半透膜，但是优选例如通过在使用之前进行水洗来去除残留物。优选在 0℃至 100℃的温度用水对膜进行洗涤以除去残留的水溶性有机物质等。另外，可以通过将支持膜浸入
20 到处于上述温度范围的水中或鼓动处在该范围的水进行洗涤。当所用的水的温度低于 0℃时，胺化合物或者水溶性有机物质残留在复合半透膜中，从而易于降低水渗透量。另外，当使用高压锅或者蒸汽在超过 100℃的温度进行洗涤时，会导致膜的热收缩，这同样容易降低水渗透量。

另外，还优选在随后使膜在常压下与含氯的、pH 为 6 至 13 的水溶
25 液接触，以提高膜的脱除率和水渗透率。

本发明如此形成的复合半透膜可以有利地用于螺旋型复合半透膜元件，其中本发明的膜与以下物质一起缠绕在形成有大量贯通孔的集水管上：诸如塑料网等原水通过物质；诸如经编织物等渗透水通过物质；和任选的用以提高该元件耐压性的膜。该元件可以串连或并联并装在压力

容器中，从而构成复合半透膜组件。

在本发明中，可以使用在常压下将渗透膜元件(例如，连接到集水管并螺旋缠绕的封袋式膜)浸没在含有水溶性有机物质的水溶液中的方法。浸没时间尽管因温度而异，但是优选为1秒至500小时，更优选为10秒至24小时。当浸没时间少于1秒时，会无法获得令人满意的上述提高脱硼率的效果，当浸没时间超过500小时时，脱硼率的提高达到极限，而且会花费很长的时间，这是没有必要的。此外，在本发明中，使用含有水溶性有机物质的水溶液进行的处理还可以通过组装反渗透膜组件，然后在加压下通过含有水溶性有机物质的水溶液来进行。

10 复合半透膜及其元件和组件可以与用以对它们供应原水的泵以及用于对原水进行预处理的装置组合来构成流体分离装置。采用该分离装置，可以将原水分离为诸如饮用水等渗透水和没有透过膜的浓缩水，并可以获得目标水。

流体分离装置的操作压力高时，脱硼率变高，但是操作所需能量也变高。因此，考虑到复合半透膜的耐久性，将原水导向并通过膜的操作压力优选为1.0 MPa至10 MPa。待处理原水的温度高时，脱硼率增加；而该温度低时，膜渗透流速降低。因此，该温度优选为5℃至45℃。原水的pH高时，原水中的硼解离为硼离子，从而提高了脱硼率。然而，诸如海水等高咸水会形成镁垢，并且高pH水会使膜劣化。因此，优选在中性区操作该装置。

20 以下将根据实施例和比较例来详细说明本发明。除非另有说明，否则“%”为“重量%”。

实施例和比较例的测定如下进行：

脱盐率：

25 在5.5 MPa的操作压力下，将控制在25℃温度且pH为6.5(并且总溶解固体浓度为约3.5%且硼浓度为约5.0 ppm)的海水供应到复合半透膜，并测定透过液中的盐浓度。通过膜的脱盐率根据下式测定：

脱盐率 = $100 \times \{1 - (\text{透过液中的盐浓度} / \text{海水中的盐浓度})\}$ 。

膜渗透流速：

将海水供应至复合半透膜，每天通过每平方米膜的透过液量(m^3)表示膜渗透流速($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$)。

脱硼率：

原水和透过液中的硼浓度用 ICP 发射分光光度计测定，脱硼率的测

5 定如下：

脱硼率 = $100 \times \{1 - (\text{透过液中的硼浓度} / \text{原水中的硼浓度})\}$ 。

盐透过系数：

盐透过系数根据 *Compendium of Membrane Separation Technology*(膜分离技术纲要)(第 1 卷，第 171 页，由 Masayuki Nakagaki 编辑，

10 Fuji-technosystem(1991)出版)所描述的下式确定：

盐透过系数(m/s) = $\{(100 - \text{脱盐率}) / \text{脱盐率}\} \times \text{膜渗透流速} \times 115.7 \times 10^{-7}$

采用正电子束法的正电子湮没寿命谱：

当未经任何处理即测定复合半透膜中的分离功能层的正电子湮没寿命谱时，该测定可以采用以下的正电子束法进行。具体地说，在室温下，
15 减压干燥分离功能层，并将其切成 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的正方形作为测试样品。在装配有正电子束发生器的对应于薄膜的正电子湮没寿命谱装置(例如在 *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 603, Pergamon(2000)中有该装置的详细说明)中，在室温和真空中，使用光电倍增管的由二氟化钡制成的
20 闪烁计数器的总计数为 5,000,000，以 1 keV 的束强度测定测试样品，并采用 POSITRONFIT 进行分析。可以由通过该分析获得的第四部分的平均寿命 τ 来分析平均孔隙半径 R、平均孔隙体积 V、相对强度 I 和空隙率 $V \times I$ 。

缩略词：

25 在下表中使用如下缩略词。

PolyAm: 多官能多胺

MonoAm: 单官能胺

AcH(Ar): 多官能酰基卤

AcH(Al): 脂族酰基卤

PEG20000: 聚乙二醇(平均分子量: 约 20000)

mPDA: 间苯二胺

TMC: 均苯三甲酰氯

OC: 草酰氯

5 MA: 甲胺

EA: 乙胺

TPC: 对苯二甲酰氯

AC: 乙酰氯

FC: 富马酰氯

10 SC: 琥珀酰氯

ϵ -CL: ϵ -己内酰胺

参考例 1 和 2

在室温(25℃)将 15.3%聚砜的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液流延在聚酯非织造织物(渗透率为 $0.5 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{sec}$)上至厚度为 $200 \mu\text{m}$, 然后立即
15 浸在纯水中, 并于其中放置 5 分钟, 以制造多孔性基材膜。将如此形成的多孔性基材膜(厚度: $210 \mu\text{m}$ 至 $215 \mu\text{m}$)浸在含有如下表 1 所示的多官能胺的胺水溶液中 2 分钟, 然后缓慢地将其垂直提起, 使其暴露于从气嘴喷出的氮气中, 由此除去基材膜表面上的过量溶液, 然后在其上涂上含有如表 1 所示的多官能酰基卤的正癸烷溶液以使其表面完全湿润, 并
20 如此保持 1 分钟。接着, 将膜垂直放置 2 分钟以从中除去过量的溶液, 并对膜进行脱水。然后, 用 90℃热水洗膜 2 分钟, 并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟, 然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 $1,000 \text{ mg/L}$ 的水溶液中以减少并除去过量的次氯酸钠。并且, 用 95℃热水再次洗膜 2 分钟。评价如此获得的复合半透膜,
25 膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数如表 1 所示。

参考例 3

采用与参考例 2 相同的方式制造复合半透膜, 不同之处在于没有浸到经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟。评价如此获得的复合半透膜, 膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系

数如表 1 所示。

表 1

参考 例	Poly Am	Mono Am	AcH-Ar	AcH-Al(相对于 AcH-Ar 的摩尔比)	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数 (×10 ⁻⁸ m/s)
1	mPDA 3.4%	无	TMC 0.15%	无	1.05	99.88	89.70	1.46
2				OC 0.014%(20 摩尔%)	0.62	99.81	93.28	1.37
3				OC 0.014%(20 摩尔%)	0.49	99.74	93.70	1.48

实施例 1 至 22

将如表 2 所示的水溶性有机物质溶解在水中达到一定的浓度以制备
5 溶液。如果需要，向其中加入约 10%的异丙醇。在室温，将参考例 1 至 3
中获得的复合半透膜分别浸入到该水溶液中一定的时间。然后，用纯水
洗涤膜以获得新的复合半透膜。评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流
速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数如表 2 所示。

实施例 23

10 在室温，将参考例 3 获得的复合半透膜浸在 1%戊二醛的水溶液中
60 分钟。接着，用纯水洗涤该膜，并将其浸在经控制使得 pH 为 7 且氯
浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度
为 1,000 mg/L 的水溶液中以减少并除去过量的次氯酸钠。并且，用 95℃
15 热水再次洗膜 2 分钟。评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐
率、脱硼率和盐透过系数如表 2 所示。

表 2

实施 例	接触膜(参 考例)	水溶性有机物质	浓度(%)	接触时间 (分钟)	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数 (×10 ⁻⁸ m/s)
1	1	苯扎氯铵	0.1	30	0.39	99.82	96.28	0.81
2	1	氯化鲸蜡基三甲基铵	0.1	30	0.43	99.84	95.66	0.80
3	1	氯化三正辛基甲基铵	0.1	30	0.39	99.86	95.73	0.63
4	1	戊二醛	1	60	0.53	99.91	95.94	0.55
5	3	甘油醛	0.1	60	0.29	99.78	95.26	0.74
6	3	PEG20000	0.1	60	0.26	99.84	95.05	0.48
7	3	丙烯醛	0.1	60	0.18	99.73	97.59	0.56
8	3	巴豆醛	0.1	60	0.29	99.71	95.41	0.98
9	3	戊二醛	0.1	60	0.23	99.75	96.70	0.67
10	3	苹果醛 四甲基乙醛	0.1	60	0.36	99.60	95.08	1.67
11	3	糠醛	0.1	60	0.39	99.78	95.26	0.99
12	3	低聚甲醛	0.1	60	0.28	99.79	95.78	0.68
13	3	2-氯苹果醛	0.1	60	0.29	99.63	95.89	1.25
14	3	富马醛二(二甲基乙醛)	0.1	60	0.32	99.67	96.32	1.23
15	3	甲基丙烯醛	0.1	60	0.25	99.71	96.44	0.84
16	3	2,4-己二烯醛	0.1	60	0.36	99.60	95.11	1.67
17	2	戊二醛	1	60	0.53	99.89	96.18	0.68
18	2	丙烯醛	1	60	0.40	99.91	97.18	0.42
19	2	乙二醇二缩水甘油醚	1	60	0.53	99.89	95.56	0.68
20	2	对苯二甲醛	1	60	0.48	99.90	96.74	0.56
21	2	戊二醛	1	14400	0.19	99.88	98.64	0.26
22	2	苯扎氯铵	1	60	0.32	99.65	96.67	1.30
23	3	戊二醛	1	60	0.42	99.79	95.61	1.02

比较例 1 至 10

在室温，将参考例 1 获得的复合半透膜浸在 0.1%的如表 3 所示的各

种水溶性化合物的水溶液中 1 小时，然后用纯水洗涤而获得新的复合半透膜。评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数如表 3 所示。

表 3

比较例	接触膜 (参考例)	水溶性有机物质	浓度 (%)	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数 (×10 ⁻⁸ m/s)
1	参考例 1	乙酸酐	0.1	0.65	99.69	92.78	2.34
2		戊二酸酐	0.1	0.64	99.69	92.89	2.30
3		琥珀酸酐	0.1	0.65	99.65	92.53	2.64
4		马来酸酐	0.1	0.70	99.64	90.72	2.93
5		1,2,4,5-苯四羧酸二酸酐	0.1	0.68	99.41	91.19	4.67
6		丙烯酸甲酯	0.1	0.76	99.54	90.81	4.06
7		丙烯酸羟乙酯	0.1	0.79	99.47	90.32	4.87
8		丙烯酰胺	0.1	0.78	99.30	90.58	6.36
9		N-异丙基丙烯酰胺	0.1	0.80	99.24	89.91	7.09
10		2-丙烯基氨基-2-甲基丙烷磺酸	0.1	0.81	99.14	89.26	8.13

5 比较例 11、12 和 15 至 22

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在其中溶解有如表 4 中所示的胺和添加剂的水溶液中 2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上制备成如表 4 所示浓度的多官能芳族酰基卤和脂族酰基卤的正癸烷混合溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 1 分钟以进行脱水。接着，将其在空气中干燥以除去癸烷溶剂，然后用流动的自来水洗涤，以除去膜中残留的化学物质。然后用 90℃热水洗膜 2 分钟，并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。并且，用 95℃热水再次洗膜 2 分钟。

15 评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透

过系数如表 4 所示。

比较例 13 和 14

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在含有如表 4 所示的多官能胺的胺水溶液中 2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上含有 0.12%均苯三甲酰氯和 0.18%对苯二甲酰氯的正癸烷溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 2 分钟以进行脱水，从而从基材膜除去过量的溶液。然后在其上涂上含有如表 4 所示的单官能胺和 0.3%十二烷基硫酸钠的胺水溶液。之后在空气中将膜干燥以从基材膜表面上除去过量溶液，然后用 90℃的热自来水洗膜。然后，将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。并且，用 95℃热水再次洗膜 2 分钟。

评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数如表 4 所示。

表 4

参考例	Poly Am	Mono Am	AcH-Ar	AcH-Al(相对于 AcH-Ar 的摩尔比)	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数 (×10 ⁻⁸ m/s)
11	mPDA	MA 0.5%	TMC	无	0.60	99.70	94.20	2.09
12	2.9%	EA 0.5%	0.12%		0.70	99.70	93.10	2.44
13	mPDA	MA 1.0%	TPC		0.60	99.60	93.80	2.79
14	3.4%	EA 1.0%	0.18%		0.60	99.60	93.20	2.79
15	mPDA 3.4%	无	TMC 0.15%	OC 0.0022%(3 摩尔%)	0.82	99.92	92.25	0.76
16				OC 0.0036%(5 摩尔%)	0.69	99.90	92.95	0.80
17				OC 0.0072%(10 摩尔%)	0.93	99.90	92.63	1.08
18				OC 0.022%(30 摩尔%)	0.50	99.82	94.01	1.04
19				OC 0.036%(50 摩尔%)	0.57	99.71	93.26	1.92
20				AC 0.0044%(10 摩尔%)	1.07	99.92	91.35	0.99
21				FC 0.0086%(10 摩尔%)	0.88	99.88	92.42	1.22
22				SC 0.0087%(10 摩尔%)	0.85	99.89	92.15	1.08

比较例 23 至 28

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在其中溶解有如表 5 中所示的胺和添加剂的水溶液中 2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上制备成如表 5 所示浓度的多官能芳族酰基卤和脂族酰基卤的正癸烷混合溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 1 分钟以进行脱水。接下来在空气中将膜干燥以除去癸烷溶剂，然后用流动自来水洗涤以除去膜中残留的化学物质。然后，用 90℃热水洗膜 2 分钟，并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。并且，用 95℃热水再次洗膜 2 分钟。

评价如此获得的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数如表 5 所示。

表 5

参考例	Poly Am	Mono Am	AcH-Ar	AcH-Al(相对于 AcH-Ar 的摩尔比)	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数 (×10 ⁻⁸ m/s)
23	mPDA	无	TMC 0.10%	无	1.31	99.77	86.01	3.49
24	3.0% EDA 0.075%			OC 0.0095%(20 摩尔%)	1.37	99.79	85.70	3.34
25	mPDA			无	1.67	99.60	86.22	7.76
26	2.0%			OC 0.0095%(20 摩尔%)	1.43	99.77	85.72	3.81
27	mPDA	ε-CL	TMC	无	1.44	99.76	80.00	4.01
28	1.5%	2.25%	0.075%	OC 0.0072%(20 摩尔%)	1.68	99.62	77.19	7.41

比较例 29 至 31

评价按 JP-A-2004-243198 的实施例 1 至 3 所述方法制造的复合半透膜的膜渗透流速、脱盐率、脱硼率和盐透过系数。具体细节如下所述。

比较例 29

将 30 cm 长、20 cm 宽并由聚酯纤维制成的 Taffeta(经线和纬线均为

166 分特的复丝线，纱线密度：经线 90 道/英寸，纬线 67 道/英寸，厚度 160 μm) 固定在玻璃板上，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 在其上将 15.7% 聚砜的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液流延至厚度为 200 μm ，然后立即浸在纯水中并于其中放置 5 分钟。然后用 90 $^{\circ}\text{C}$ 热水对其进行 2 分钟的处理，以制造多孔性基材膜(下文称为“FT-PS 基材膜”)。FT-PS 基材膜的厚度为 200 μm 至 210 μm ，在 0.1 MPa 压力、25 $^{\circ}\text{C}$ 液温和 25 $^{\circ}\text{C}$ 气温下测定的纯水透过系数为 0.01 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 至 0.03 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ (克/厘米²·秒·大气压)。

将 FT-PS 多孔性基材膜浸在含有 1% 间苯二胺和 1% 的 ϵ -己内酰胺的水溶液中 1 分钟，然后缓慢地将其垂直提起并进行脱水，以从该基材膜表面上除去过量的溶液，然后在其上涂上含有 0.06% 均苯三甲酰氯的正癸烷混合溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 1 分钟并进行脱水以除去过量的溶液。然后以 8 m/s 的膜表面风速向其吹送 30 $^{\circ}\text{C}$ 的空气 1 分钟以除去膜表面上的溶剂。

在膜表面上涂上含有 1.0% 戊二醛的水溶液，并如此保持 2 分钟。然后，将该膜浸在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中 2 分钟，并且为了改善膜的性能，将该膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 500 ppm 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 ppm 的水溶液中以除去残留的次氯酸钠，由此获得复合半透膜。

比较例 30

20 以与比较例 29 相同的方式制备并评价复合半透膜，不同之处在于用甲醛取代戊二醛。

比较例 31

以与比较例 29 相同的方式制备并评价复合半透膜，不同之处在于在涂布 0.4% 的戊二醛之后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理。

25 比较例 32

以与比较例 29 相同的方式制备并评价复合半透膜，不同之处在于，不进行向膜表面涂布含有 1.0% 戊二醛的水溶液并保持 2 分钟的操作。

比较例 33

以与比较例 29 相同的方式制备并评价复合半透膜，不同之处在于，

不进行向膜表面涂布含有 1.0%戊二醛的水溶液并保持 2 分钟的操作，也不进行为改善膜的性能而浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 500 ppm 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟的操作。

评价比较例 29 至 33 中的复合半透膜，膜渗透流速、脱盐率、脱硼
5 率和盐透过系数如表 6 所示。

表 6

参考 例	Poly Am	Mono Am	AcH- Ar	膜的制造方法	膜渗透流速 (m ³ /m ² /天)	脱盐率 (%)	脱硼率 (%)	盐透过系数(× 10 ⁻⁸ m/s)
29	mPDA 1.0%	ε-CL 1.0%	TMC 0.06%	JP-A-2004-243198	1.65	99.56	81.57	8.44
30					1.86	99.62	77.65	8.21
31					1.42	99.59	82.22	6.76
32					1.83	99.44	75.58	11.92
33					1.02	99.06	77.31	11.20

实施例 24

将按参考例 1 相同的方式制造的复合半透膜浸在 0.1%戊二醛的水溶
液中 1 小时，用水洗涤，由此制造复合半透膜。对该复合半透膜进行采
10 用正电子束法的正电子湮没寿命谱和膜渗透率的评价。结果如表 7 和图 1
所示。

比较例 34

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在 3.4% mPDA 的水溶液中
2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由
15 此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上 0.165% TMC 的正癸
烷溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置
1 分钟并进行脱水。之后在空气中将膜干燥以除去癸烷溶剂，然后用流动
的自来水进行洗涤以除去膜中残留的化学物质。然后，用 90℃热水洗膜
2 分钟，并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 200 mg/L 的次氯酸
20 钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。
并且，用 95℃热水再次洗膜 2 分钟。以与实施例 24 相同的方式对如此获
得的复合半透膜进行正电子湮没寿命谱和膜渗透率的评价，结果如表 7

和图 1 所示。

比较例 35

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在 0.55%三氨基苯、1.45% mPDA 和 0.15%乙二胺的水溶液中 2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上 0.0675% TMC 和 0.0825%对苯二甲酰氯的正癸烷溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 1 分钟并进行脱水。之后在空气中将膜干燥以除去癸烷溶剂，使膜浸在 1%碳酸钠和 0.3%十二烷基硫酸钠的水溶液中 5 分钟，然后用流动的自来水进行洗涤以除去膜中残留的化学物质。然后，用 70℃热水洗膜 2 分钟，并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 500 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。

以与实施例 24 相同的方式对如此获得的复合半透膜进行正电子湮没寿命谱和膜渗透率的评价，结果如表 7 和图 1 所示。

比较例 36

将与参考例 1 和 2 相同的多孔性基材膜浸在 0.46%三氨基苯、1.2% mPDA、0.12%乙二胺和 1% ϵ -己内酰胺的水溶液中 2 分钟，然后缓慢地将其垂直提起，使其暴露于从气嘴喷出的氮气中，由此除去基材膜表面上的过量溶液，然后在其上涂上 0.1% TMC 的正癸烷溶液以使其表面完全湿润，并如此保持 1 分钟。接着，将膜垂直放置 1 分钟并进行脱水。之后在空气中将膜干燥以除去癸烷溶剂，使膜浸在 1%碳酸钠和 0.3%十二烷基硫酸钠的水溶液中 5 分钟，然后用流动的自来水进行洗涤以除去膜中残留的化学物质。然后，用 70℃热水洗膜 2 分钟，并将膜浸在经控制使得 pH 为 7 且氯浓度为 500 mg/L 的次氯酸钠水溶液中 2 分钟，然后浸在亚硫酸氢钠浓度为 1,000 mg/L 的水溶液中。

以与实施例 24 相同的方式对如此获得的复合半透膜进行正电子湮没寿命谱和膜渗透率的评价，结果如表 7 和图 1 所示。

表 7

	平均寿命	平均孔隙半径	平均孔隙体积	相对强度	空隙率	膜渗透流速	脱盐率	脱硼率
	(ns)	R(nm)	V(nm ³)	I(%)	(nm ³ %)	(m ³ /m ² /天)	(%)	(%)
实施例 24	1.95	0.281	0.093	3.2	0.297	0.50	99.7	95.6
比较例 34	2.47	0.325	0.144	2.2	0.316	0.68	99.9	92.1
比较例 35	2.38	0.318	0.135	2.9	0.391	0.87	99.7	86.1
比较例 36	1.99	0.285	0.097	4.8	0.465	0.96	99.1	72.9

如以上结果所示，本发明提供了这样的效果，其中复合半透膜通过与水溶性有机物质接触而具有 95%以上的脱硼率。

5 工业实用性

如上所述，本发明的复合半透膜实现了高脱盐和高渗透液透过性，即使对于在中性区不解离的诸如硼等物质也可以予以脱除。因此，所述膜可以有利地用于原子能发电站中冷却水的处理、电镀废液的处理以及由高浓度微咸水或海水生产饮用水。

10

尽管本发明已经通过参考其具体实施方式予以详细说明，但是对于本领域技术人员来说显而易见的是，在不背离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化和改变。在此引用的全部参考资料均以其全部内容引入。

15

本发明基于于 2004 年 11 月 15 日提交的日本申请 No. 2004-330273，在此以参见的方式引入其全部内容。

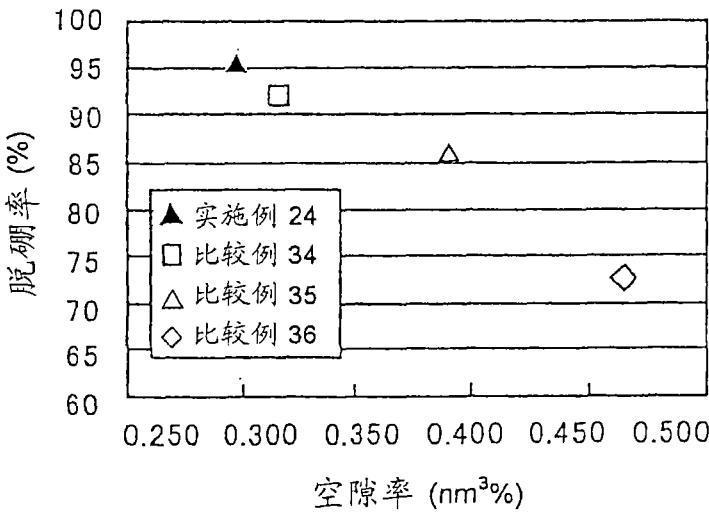


图 1