

二醋酸纤维素-丙酮-甲酰胺三组份铸膜液制膜的正交试验

中国科学院海洋研究所 马锡年 陈 志 于启城 吕锡祺

影响三组份醋酸纤维素铸膜液成膜的因素很多。为了节省试验时间和试验材料,我们采用了正交设计法^(1,2)对成膜条件进行了研究。

中国科学院兰州冰川冻土沙漠研究所苦水组曾用正交试验法研究了三组份醋酸纤维素管式反渗透膜的各成膜因素⁽³⁾,找出了较好的成膜条件。由于管式膜的蒸发条件与平膜不同,因而有必要用正交试验做平膜的条件研究。

Grethlein曾用统计设计的方法研究过三组份醋酸纤维素膜的成膜条件⁽⁴⁾,得到了一个膜液配方、制膜条件与透水量的关系式。但是,他是在把脱盐率折算成75%的基础上求透水量一个响应量的。这样折算的结果在实际使用时很不方便。

一、实 验 设 计

三组份醋酸纤维素铸膜液的成膜条件有:

1. 醋酸纤维素:丙酮:甲酰胺的配比。
2. 刮膜后、冷浸前之间的蒸发时间。
3. 刮膜时的室温。
4. 刮膜时环境的相对湿度。
5. 胶凝介质及温度。
6. 热处理温度等。

根据以往工作的经验,规定了几个因素的条件,使之保持恒定:室温,控制在 $15^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$;醋酸纤维素固定为25克,丙酮固定为75毫升。

考虑到甲酰胺有很强的吸水能力,刮膜的蒸发阶段很可能有二个过程在同时进行:1. 丙酮蒸发,2. 甲酰胺吸水。因此,把甲酰胺安排作为一个因素,相对湿度也安排作为一个因素。同时安排了甲酰胺和相对湿度的交互作

用以及甲酰胺和蒸发时间(吸水时间)的交互作用。胶凝介质对膜性能也有影响⁽⁶⁾,因而选用蒸馏水、0.5M NaCl以及1M NaCl溶液作胶凝介质。试验选用正交表 $L_{27}(3^{13})$ 。其中,27表示27次试验,3表示3水平,13表示13个因素。各因素的安排及各因素的水平规定见表1。

表1 表头设计及各因素的水平

表头设计	甲酰胺 ml	胶凝介质 M NaCl	甲×介质	相对湿度 (%)	甲×湿	蒸发时间 S	甲×蒸	热处理温度 (°C)					
列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
水	1	28	0		50			5			88		
	2	31	0.5		60			45			89		
平	3	34	1		70			85			90		

$L_{27}(3^{13})$ 正交表及试验结果见表2。

按表2的要求制得的膜在小型反渗透池内测试膜的性能。原料水是海水,含盐量是31150至31650ppm。操作压力是90公斤/厘米²,操作2小时后取样分析。原水在膜面上的流速是1.80—1.90米/秒。流道深1.5毫米,宽5毫米。脱盐率是用硝酸银溶液滴定原水和淡水中的氯求得的:

$$\text{脱盐率} = \frac{\text{原水含氯量} - \text{淡水含氯量}}{\text{原水含氯量}} \times 100\%$$

透水量是用50毫升量筒量取半小时淡化水的产水量求得的,以每小时每平方米膜面积产淡水的毫升数表示。试验时原水温度是12—15°C。

表2 L₂₇(3¹³)正交表及实验结果和各因素的变动

试 验 号	因 素	1	2	3	4	5	6	7	8
		甲 酰 胺	胶 凝 介 质	甲 × 介 质		相 对 湿 度	甲 × 湿		蒸 发 时 间
1		1	1	1	1	1	1	1	1
2		1	1	1	1	2	2	2	2
3		1	1	1	1	3	3	3	3
4		1	2	2	2	1	1	1	2
5		1	2	2	2	2	2	2	3
6		1	2	2	2	3	3	3	1
7		1	3	3	3	1	1	1	3
8		1	3	3	3	2	2	2	1
9		1	3	3	3	3	3	3	2
10		2	1	2	3	1	2	3	1
11		2	1	2	3	2	3	1	2
12		2	1	2	3	3	1	2	3
13		2	2	3	1	1	2	3	2
14		2	2	3	1	2	3	1	3
15		2	2	3	1	3	1	2	1
16		2	3	1	2	1	2	3	3
17		2	3	1	2	2	3	1	1
18		2	3	1	2	3	1	2	2
19		3	1	3	2	1	3	2	1
20		3	1	3	2	2	1	3	2
21		3	1	3	2	3	2	1	3
22		3	2	1	3	1	3	2	2
23		3	2	1	3	2	1	3	3
24		3	2	1	3	3	2	1	1
25		3	3	2	1	1	3	2	3
26		3	3	2	1	2	1	3	1
27		3	3	2	1	3	2	1	2
脱 盐 率	1 _j	69.8	74.3	68.6	75.5	66.4	70.4	61.8	66.6
	2 _j	75.3	68	75.2	75.2	76.7	67.2	74.8	76.5
	3 _j	66.9	69.7	68.2	61.3	68.9	74.4	75.4	68.9
	$(1_j^2 + 2_j^2 + 3_j^2)/9$	1668.64	1666.95	1668.03	1679.22	1671.01	1667.48	1677.72	1670.55
	S_j^*	4.05	2.36	3.44	14.63	6.41	2.89	13.13	5.97
透 水 量	1 _j	12.33	19.46	14.23	15.77	15.91	12.51	15.01	19.01
	2 _j	15.63	12.85	16.61	15.38	13.71	17.11	17.14	17.36
	3 _j	16.64	12.29	13.76	13.45	14.98	14.98	12.45	8.23
	$(1_j^2 + 2_j^2 + 3_j^2)/9$	74.8017	77.2065	74.1914	74.0155	73.9436	74.8503	74.898	81.1647
	S_j^*	1.1291	3.5339	0.5188	0.3429	0.271	1.1777	1.2254	7.4921

$$*S_j = \frac{1_j^2 + 2_j^2 + 3_j^2}{9} - CT$$

(接上页)

9	10	11	12	13	结 果		y_i
甲 × 蒸	热处理温度				脱 盐 率		透 水 量 ($\text{m}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$)
					脱 盐 率 (%)	脱盐率-90%* (%)	
1	1	1	1	1	98.3	8.3	2.13
2	2	2	2	2	98.7	8.7	2.91
3	3	3	3	3	98.4	8.4	0.69
2	2	3	3	3	98.4	8.4	1.31
3	3	1	1	1	98.2	8.2	1.44
1	1	2	2	2	98.8	8.8	1.44
3	3	2	2	2	92.1	2.1	0.28
1	1	3	3	3	98.6	8.6	0.88
2	2	1	1	1	98.3	8.3	1.25
2	3	1	2	3	97.6	7.6	3.31
3	1	2	3	1	98.5	8.5	2.13
1	2	3	1	2	98.6	8.6	1.41
3	1	3	1	2	98.0	8.0	1.63
1	2	1	2	3	98.4	8.4	1.34
2	3	2	3	1	98.6	8.6	1.50
1	2	2	3	1	98.5	8.5	0.56
2	3	3	1	2	98.5	8.5	1.44
3	1	1	2	3	98.6	8.6	2.31
3	2	1	3	2	96.8	6.8	4.75
1	3	2	1	3	98.8	8.8	1.38
2	1	3	2	1	98.6	8.6	0.75
1	3	3	2	1	98.8	8.8	1.06
2	1	1	3	2	98.2	8.2	0.88
3	2	2	1	3	90.6	0.6	2.25
2	1	2	1	3	97.9	7.9	0.88
3	2	3	2	1	98.8	8.8	1.31
1	3	1	3	2	98.4	8.4	3.38
77.2	75.5	72.8	67.2	76.6	$G = \sum_{i=1}^{27} y_i (\text{脱盐}) = 212$		
74.8	67.1	62.5	70.4	68.1	$CT = \frac{G^2}{27} = 1664.59$		
60	69.4	76.7	74.4	67.3	$\sum_{i=1}^{27} y_i^2 (\text{脱盐}) = 1761.68$		
1683.88	1668.78	1676.55	1667.48	1670.5	$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^{27} y_i^2 - CT = 97.09$		
19.29	4.19	11.96	2.89	5.91			
13.58	13.03	20.79	13.81	12.13	$G = \sum_{i=1}^{27} y_i (\text{透水}) = 44.6$		
14.23	17.09	13.33	14.71	18.12	$CT = \frac{G^2}{27} = 73.6726$		
16.79	14.48	10.48	16.08	14.35	$\sum_{i=1}^{27} y_i^2 = 99.5714$		
74.3126	74.6133	79.9715	73.963	75.7104	$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^{27} y_i^2 - CT = 25.8988$		
0.64	0.9407	6.2989	0.2904	2.0378			

* 为简便计, 脱盐率的变动是按 脱盐率-90%计算的。

二、结 果

脱盐率和透水量二个指标是分别计算的⁽²⁾。其结果比折算成相同脱盐率时的透水量一个指标⁽⁴⁾有实用价值。分别计算的结果可以知道,哪些因素影响脱盐率,哪些因素影响透水量;分别计算的结果也可以分别计算效应估计,对成膜条件及膜性能的工程平均的计算⁽²⁾有实用价值。表2中1_j、2_j和3_j分别为对应的因素1水平、2水平及3水平的脱盐率或透水量之和。 S_j 为对应因素的变动(偏差平方和)。

方差分析的各项平均变动都与空列12、13比较,凡小于或接近空列的平均变动者,都纳入误差变动之中⁽²⁾。各项因素的平均变动与误差的平均变动相比,就是 $F_{比}$ 。然后,将 $F_{比}$ 与一定信度的相应自由度的临界值进行比较。在方差分析表3和表4中,凡 $F_{比}$ 大于 $F_{0.01}(f_1, f_2)$ 者,表示该因素对膜性能的影响高度显著,以**表示; $F_{比}$ 大于 $F_{0.05}(f_1, f_2)$ 者,表示该因素对膜性能的影响显著,记作*; $F_{比}$ 大于 $F_{0.1}(f_1, f_2)$ 者表示有一定影响,记作 Δ 。否则就是不显著,也就是该因素在试验范围内对膜性能没有明显的影响。

表3和表4分别为脱盐率和透水量的方差分析表。从表3可以看出,只有甲酰胺和蒸发时间的交互作用对膜的脱盐率有一定的影响。其

表3 方差分析表(脱盐率)

因 素	变 动	自由 度	平均 变动	$F_{比}$	显著性
甲×介质	18.07	4	4.52	2.13	
相对湿度	6.41	2	3.21	1.52	
甲×湿	16.02	4	4.01	1.89	
甲×蒸	23.48	4	5.87	2.77	Δ
热处理湿度	11.96	2	5.98	2.82	
误 差	$S_1+S_2+S_8$ $+S_{12}+S_{13}$ $=21.18$	10	2.12		

$F_{比}$ 临界值: $F_{0.10}(2,10)=2.92, F_{0.10}(4,10)=2.61。$

它各项因素在试验的范围里对脱盐率都没有明显的影响。从表4可以看出,胶凝介质的改变对膜透水量的影响显著;蒸发时间和热处理温度对膜的透水量的影响高度显著。而其它各项因素在试验的条件范围里影响不明显。

表4 方差分析表(透水量)

因 素	变 动	自由 度	平均 变动	$F_{比}$	显著性
胶凝介质	3.53	2	1.77	4.13	*
蒸发时间	7.49	2	3.75	8.74	**
热处理温度	6.30	2	3.15	7.34	**
误 差	$S_1+S_2+S_4+S_5$ $+S_6+S_7+S_9+$ $S_{10}+S_{12}+S_{13}=$ 8.57	20	0.429		

$F_{比}$ 临界值: $F_{0.01}(2,20)=5.85, F_{0.05}(2,20)=3.49。$

需要说明的是,各因素对膜性能的影响显著与否,都是在试验条件范围里成立的,超越试验的范围情况就可能会有变化。

因为某一条件下试验的结果 y_i 可以分解为各因素在相应水平下的水平效应 $a_l, b_j, c_k, \dots$ 、试验误差 ϵ_i 以及一般平均 μ :

$$y_i = \mu + a_l + b_j + c_k + \dots + \epsilon_i$$

求出一般平均的估计值 $\hat{\mu}$ 及各因素在各水平下的效应估计 $\hat{a}_l, \hat{b}_j, \hat{c}_k, \dots$,就可以对某条件下生产的膜性能进行工程平均的计算^(1,2)。

$$\hat{\mu} = \frac{G}{n}, \quad G = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$\hat{a}_l = \frac{A_l}{n/3} - \hat{\mu}$$

$$\hat{b}_j = \frac{B_j}{n/3} - \hat{\mu}$$

对交互作用的效应估计,则有:

$$(\hat{ab})_{lj} = \frac{(AB)_{lj}}{n/q} - \hat{a}_l - \hat{b}_j - \hat{\mu}$$

其中, A_l 和 B_j 分别是因素A和B在 l, j 水平时对应的 y 值数据之和。 $(AB)_{lj}$ 则是因素A为 l 水平、因素B为 j 水平时对应的 y 值数据之和。

例如, 蒸发时间对透水量的效应, 在 1 水平时的数据之和是 1 蒸 (见表 2)。其效应估计是:

$$\text{蒸}_1 = \frac{19.01}{27/3} - \frac{44.6}{27} = 0.46。$$

各因素在各水平时对透水量的效应估计列于表 5。

表 5 各因素在各水平时的透水量的效应估计

因素 \ 水平	1	2	3
胶凝介质	0.51	-0.22	-0.28
蒸发时间	0.46	0.27	-0.74
热处理温度	0.66	-0.17	-0.49

根据表 5, 可以看出透水量最大的成膜条件是胶凝介质 1 水平 (蒸馏水), 蒸发时间 1 水平 (5 秒, 实际操作常在 7—11 秒之间), 热处理温度 1 水平 (88°C)。其透水量的工程平均是:

$$0.51 + 0.46 + 0.66 + 44.6/27 \\ = 3.28 \text{ 毫升/厘米}^2 \cdot \text{小时}$$

这个估计值的变动半径可以按下式求得⁽²⁾:

$$\delta_a = \sqrt{F_a(1, \tilde{f}_{\text{误}}) \frac{\tilde{S}_{\text{误}}}{\tilde{f}_{\text{误}} \cdot n_e}}$$

式中, δ_a 是信度为 a 时的变动半径; $\tilde{S}_{\text{误}}$ 为不显著因子与交互作用的变动之和 + $S_{\text{误}}$; $\tilde{f}_{\text{误}}$ 为不显著因子与交互作用的自由度之和 + $f_{\text{误}}$; $F_a(1, \tilde{f}_{\text{误}})$ 是信度 a 的相应的 F 临界值; n_e 是有效重复数:

$$n_e = \frac{\text{数据总个数}}{1 + \text{显著因子与交互作用自由度之和}}$$

$$\delta_{0.50} = \sqrt{4.35 \frac{8.57}{20 \times \frac{27}{7}}} = \pm 0.70$$

也就是说按上述条件制得的膜透水量有 (1-a) (即 1-0.05=95%) 的把握断言, 按上述条件制得的膜透水量将在 3.28±0.70 毫升/厘米²·小时之间。

在上述条件下, 除蒸发时间对脱盐率有影响外 (蒸发时间与甲酰胺的交互作用对膜的脱盐率有影响), 胶凝介质与热处理温度 (88—90°C) 均对脱盐率无大的影响。交互作用的效

应估计还可利用二元表来计算⁽²⁾。表 6 为蒸发时间和甲酰胺的交互作用的效应估计 (脱盐率)。

表 6 甲酰胺和蒸发时间的交互作用二元表 (脱盐率)

蒸 \ 甲	1	2	3	和
1	25.7	24.7	16.2	66.6
2	25.4	25.1	26.0	76.5
3	18.7	25.5	24.7	68.9
和	69.8	75.3	66.9	212

从表 6 中可以看到, 甲₁蒸₁, 甲₁蒸₂, 甲₂蒸₂, 甲₂蒸₃, 甲₃蒸₂的数值都相近。考虑到蒸发时间取 1 水平时透水量大, 甲酰胺取 1 水平时能节约甲酰胺的用量, 而且都不影响脱盐率, 故建议采用甲₁蒸₁的条件。此时, 交互作用的效应估计为: $\frac{25.7}{3} - \frac{69.8}{9} - \frac{66.6}{9} + \frac{212}{27} = 1.26。$

在上述条件下, 膜的脱盐率的工程平均为: $90 + \frac{212}{27} + 1.26 = 99.0\%。$

$$\text{其变动半径是 } \delta_{0.05} = \sqrt{2.05 \times \frac{73.46}{27/1+4}} \\ = \pm 1.1。$$

也就是说, 在上述条件下制的膜, 有 95% 的把握认为其性能应在 99.0±1.1% 之间。其实二醋酸纤维素的脱盐率不可能高到接近 100%, 其下限将不低于 97.9%。

我们推荐的制膜条件是: 醋酸纤维素 25 克, 丙酮 75 毫升, 室温 15°C, 相对湿度 50—70%, 甲酰胺取 1 水平 (28 毫升), 蒸发时间取 1 水平 (7—11 秒), 胶凝介质用蒸馏水 (1 水平), 冷处理温度 5°C 以下, 热处理温度取 1 水平 (88°C)。

在上述条件下, 我们重复刮了一次膜并测定了膜性能。三张膜的透水量分别是 2.88, 3.63, 3.03 毫升/厘米²·小时。全在预测的 3.28±0.70 毫升/厘米²·小时范围内。三张膜

的脱盐率分别是97.9%，98.3%和97.6%。除97.6%的一张膜外，其余二张都在预测的99.0%±1.1%的范围内。当然，只做三张膜还不是大量数据的统计结果，其结果还有待于进一步工作来证实。

三、讨 论

我们推荐的条件，恰好是表2中第1号试验的条件。其结果是，脱盐率98.3%，透水量2.13毫升/厘米²·小时，不如实验2的脱盐率98.7%，透水量2.91毫升/厘米²·小时高。这些数据是一次试验的结果，而效应估计是多次试验的统计结果。另外，效应估计的结果也只有95%的把握，并非100%，也还有可能有个别数据在变动半径的范围之外。

蒸发时间7—11秒能得到和蒸发时间85秒一样好脱盐率的膜，但是蒸发7—11秒比蒸发85秒制得的膜透水量要大得多（见表5）。这是因为丙酮蒸发使液膜表面形成一层致密的皮层^[5]，蒸发时间长的膜皮层较厚，增加了水通过膜的障碍距离，也就减小了透水量。

在0.5M或1M NaCl溶液中冷浸过的膜比在蒸馏水中冷浸的膜产水量要小，说明用盐水作介质胶凝的膜比用蒸馏水作胶凝介质制得的膜致密。这是因为在膜的胶凝过程中，如果水透入铸膜液的速度较丙酮扩散出来的速度大，则膜收缩得较小，孔隙就较大；反之，丙酮扩散出来的速度大于水渗透进去的速度，则膜收缩得较大，膜就比较致密^[6]。水中加了盐，就降低了水的化学位，也就降低了水向铸膜液扩散的动力。相对地说，丙酮向外扩散的速度就提高了。因此，盐水作胶凝介质得到的膜就比较致密，其透水量就比较小。

醋酸纤维素膜需经过热处理才能脱盐，这时醋酸纤维素的结晶度提高了。实验的结果是88—90℃热处理的膜脱盐率无大的变化，而90℃热处理的膜的透水量远小于88℃热处理的膜。用溶解扩散的机理来解释脱盐时，若在透

盐系数一样的情况下，透水量大的膜产的水比透水量小的膜产的水含盐量小。反之，透水量小的膜和透水量大的膜所产的水含盐量一样时，透水量小的膜的透盐系数也较小。也就是说，热处理90℃的膜排盐能力比88℃热处理的膜的排盐能力是提高了的。

我们在另一批正交试验中是这样安排的：甲酰胺的三个水平分别是28毫升、32毫升和36毫升；相对湿度的三个水平分别是40%、60%、80%。通过方差分析发现，甲酰胺的含量和相对湿度有交互作用：我们认为，这是由于在丙酮蒸发的同时，甲酰胺吸水。在甲酰胺吸水后，稀释了液膜表面上丙酮的浓度，降低了丙酮的蒸发速度，同时也改变了液膜表面组成的结构。结果就影响了膜的性能。

甲酰胺和蒸发时间的交互作用对脱盐率有影响还未能解释其原因。

通过正交试验可以以不多次数的实验得到较多的信息。这些信息提示我们，哪些因素对脱盐率有影响，哪些因素对透水量有影响。在研究成膜机理时，着重点就应放在那些影响高度显著或显著的因素上。特别是交互作用的过程，用一般的方法是注意不到的。

参 考 文 献

- [1] 正交试验设计法，1975。上海市科技交流站编，上海人民出版社出版。
- [2] 正交设计法，1976。北京大学数学力学系概率统计组编，石油化学工业出版社出版。
- [3] 中国科学院兰州冰川冻土沙漠研究所、兰州部队卫生防疫检验所，1976。海水淡化，总第4期，第14—22页。
- [4] Grethlein, H. E., 1973. Proceedings of the fourth international symposium on fresh water from the sea, 4:147—157.
- [5] Bloch, R., et al., 1970. Desalination, 7:259.
- [6] Frommer, M. A. et al., 1970. *ibid.*, 393—402.