



(51) МПК
B01D 71/56 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012108971/05, 12.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 12.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.03.2012

(45) Опубликовано: 20.11.2013 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6723422 B1, 20.04.2004. US 7479300 B2, 20.01.2009. US 20090050558 A1, 26.02.2009. US 64066261 B1, 18.06.2002. US 5674398 A, 07.10.1997. US 4980061 A, 25.12.1990. US 20110203990 A1, 25.08.2011. US 20080277333 A1, 13.11.2008. RU 2113273 C1, 20.06.1998.

Адрес для переписки:

600016, г.Владимир, ул. Большая
 Нижегородская, 77, ЗАО "РМ Нанотех", В.Г.
 Дзюбенко

(72) Автор(ы):

Дубяга Владимир Павлович (RU),
 Дзюбенко Вячеслав Геннадьевич (RU),
 Вдовин Павел Альбертович (RU),
 Шишова Ирина Ивановна (RU),
 Жданова Ольга Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество "РМ
 Нанотех" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ
 ОБРАТНОГО ОСМОСА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области мембранной технологии. Способ получения мембраны включает нанесения полисульфона или полиэфирсульфона на подложку, представляющую собой нетканый материал, с получением ультрафильтрационного слоя и формования ультратонкого полимерного селективного слоя из ароматического полиамида на поверхности ультрафильтрационного слоя. Селективный слой формируют путем обработки водным раствором метафенилендиамина, содержащим лаурилсульфат натрия, триэтиламин, сульфокамфорную кислоту, тетраэтиламмоний

бромид, последующей обработки ацилхлоридным агентом в органическом растворителе и сушки. Используемую для приготовления раствора метафенилендиамина воду подвергают деаэрированию путем кипячения и последующего введения гидросульфита натрия. В качестве ацилхлоридного агента используют смесь изофталойлхлорида и тримезойлхлорида, взятых в массовом соотношении (0,1-0,3):(0,05-0,2). Технический результат: повышение производительности и селективности полученной композитной полимерной мембраны, а также повышение стабильности указанных показателей. 4 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01D 71/56 (2006.01)*B01D 71/68* (2006.01)*B01D 69/12* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012108971/05, 12.03.2012**(24) Effective date for property rights:
12.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: **12.03.2012**(45) Date of publication: **20.11.2013 Bull. 32**

Mail address:

**600016, g. Vladimir, ul. Bol'shaja
Nizhegorodskaja, 77, ZAO "RM Nanotekh", V.G.
Dzjubenko**

(72) Inventor(s):

**Dubjaga Vladimir Pavlovich (RU),
Dzjubenko Vjacheslav Gennad'evich (RU),
Vdovin Pavel Al'bertovich (RU),
Shishova Irina Ivanovna (RU),
Zhdanova Ol'ga Evgen'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "RM
Nanotekh" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING COMPOSITE POLYMER MEMBRANE FOR REVERSE OSMOSIS**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to membrane technologies. Proposed method comprises application of polysulfone or polyester sulfone on substrate composed of nonwoven material to make ultrafiltration layer and formation of ultrathin polymer selective layer of aromatic polyamide on ultrafiltration layer surface. Selective layer is formed in treatment by aqueous solution of metaphenylenediamine including sodium lauryl

sulfate, triethylamine, thiocamphoric acid, tetraethyl ammonium bromide, and processing by acylchloride agent in organic solvent and drying. Water used for preparing solution of metaphenylenediamine is deaerated by boiling and adding sodium hydrosulfite thereto. Said acylchloride agent represents the mix of isophthaloyl chloride and twimesoil chloride taken at the ratio of (0.1-0.3): (0.05-0.2).

EFFECT: higher efficiency and selectivity.

4 ex, 1 tbl

Изобретение относится к мембранной технологии и может найти широкое применение для очистки и разделения воды, водных растворов, преимущественно, неорганических, в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности, при опреснении морской воды, биотехнологии, при создании особо чистых растворов.

Композиционные (композитные, составные) мембраны - это полупроницаемые мембраны, состоящие из двух или более слоев материалов с различающимися свойствами, изготавливаемых отдельно. Композиционная мембрана, как правило, представляет собой ультратонкий селективный слой одного вещества, расположенный на пористом (опорном) слое другого вещества (понятие «ультратонкий слой» впервые было введено в патенте США №3551244, опубл. 1970 г., и составляло в соответствии с описанием изобретения 0,05-5,0 мкм). Сегодня будущее мембранной технологии связывают с развитием композитных мембран, количество которых уже сейчас очень велико: в частности, защищенные патентами США №№4619767 (опубл. 1986 г.), 6280853 (опубл. 2001 г.), 6132804 (опубл. 2000 г.), 6536605 (опубл. в 2003 г.), 6878278 (опубл. в 2005 г.).

Преимущество композитных мембран заключается в следующем:

- селективный слой и пористую подложку с ультратонким слоем получают из различных материалов, что определяет широкий выбор вариантов полимеров;
- получение слоев отдельно облегчает формирование оптимальной внутренней структуры каждого слоя;
- сочетание высоких массообменных характеристик селективного слоя с высокими физико-механическими свойствами подложки резко повышает технологические параметры мембран и расширяет область их применения;
- малый расход дорогих и дефицитных материалов на формирование селективного слоя снижает стоимость мембраны.

В качестве пористых подложек для композитных мембран используют ткани, бумаги, нетканые слои из природных и синтетических волокон, пористые пленки и волокна из пластмасс, пористые изделия из металлов, стекла, керамики, уже готовые различные полупроницаемые мембраны.

С целью улучшения растекания, которое определяет толщину пленки, в раствор вводят добавки - спирты, кетоны, амины, кислоты, фенол, анилин, перекиси и их смеси. Их концентрация может составлять до 15%, они влияют на вязкость раствора, служат также буфером между полимером и водой, имея сродство к обеим сторонам. В принципе все добавки должны иметь поверхностно-активные свойства.

Одним из наиболее перспективных методов получения композитных мембран является метод межфазной поликонденсации.

Сущность указанного метода заключается в следующем. На пористую подложку наносят раствор мономера или олигомера, в мономерных звеньях которых имеются две и более функциональные группы. Затем образованный слой обрабатывают реагентом, который растворен в другом растворителе, не смешивающемся с первым. Реагент является инициатором реакции сшивки как молекул растворенного вещества между собой, так и с полимером подложки. В процессе такой межфазной поликонденсации образуется нерастворимая пленка, которая и является селективной к композиционной мембране.

Благодаря объемной сшивке получаемая композиционная мембрана приобретает высокую химическую и термическую стойкость.

Как правило, одним из растворителей при межфазной поликонденсации является вода. В ней хорошо растворяются низкомолекулярные продукты. Другим

растворителем обычно бывает органический растворитель.

В качестве водорастворимого мономера чаще всего выбирают амины, содержащие не менее двух аминогрупп (этилендиамин, диаминоциклогексан, фенилендиамин, гидразин). Это объясняется хорошей устойчивостью полиаминов к действию окислителей, хлора, микрофлоры, а также гибкостью получаемой полиаминовой пленки. Множество работ, известных из существующего уровня техники, описывают добавление в раствор аминок модификаторов, которые способствуют интенсификации межфазного переноса, формируют заданную пористую структуру и т.п.

Второй компонент, называемый сшивающий агент, - это реакционные по отношению к аминогруппам органические соединения: ангидриды, хлорангидриды и пр.

Известен способ получения обратноосмотической мембраны по патенту США №42591183 (опубл. в 1981 г.), в соответствии с которым на пористую подложку, покрытую слоем полисульфона, наносят состав, представляющий водную среду, содержащую водорастворимый предполимер полиамида с концевыми аминными функциональными группами, после чего обрабатывают ацилхлоридным агентом, который может содержать изофталоилхлорид, в неполярном органическом растворителе.

Известен способ получения композитной мембраны для обратного осмоса по заявке США № 2009/0050558 (опубл. в 2009 г.), в соответствии с которым на пористую подложку, представляющую нетканый материал, наносят слой полисульфона, обрабатывают водным раствором метафенилендиамина, содержащим лаурилсульфат натрия, триэтиламин, сульфокамфорную кислоту и изопропиловый спирт, затем обрабатывают ацилхлоридным агентом - тримезоилхлоридом в органическом растворителе, после чего осуществляют сушку. Недостатками известных способов являются их недостаточно высокие эксплуатационные показатели: производительность и селективность, а также низкая стабильность показателей указанных эксплуатационных свойств.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ получения композитной обратноосмотической мембраны по патенту США №6723422 (опубл. в 2004 г.). В соответствии с решением прототипа композитную полимерную мембрану получают нанесением полисульфона на пористую подложку с получением ультрафильтрационного слоя, последующим формованием на его поверхности полиамидного слоя путем обработки водным раствором аминного реагента, содержащим не менее 2 реакционных аминогрупп (в частности, метафенилендиамин), а также содержащим лаурилсульфат натрия, триэтиламин, сульфокамфорную кислоту и изопропиловый спирт в количестве 8% масс., и обработкой ацилхлоридным реагентом в органическом растворителе (в соответствии с примерами - тримезоилхлоридом в изооктане концентрацией 0,12% масс.) с дополнительной обработкой ацилхлоридным агентом в органическом растворителе большей концентрации (в соответствии с примерами - тримезоилхлоридом в изооктане концентрацией 0,5% масс.) и сушки. Недостатками способа по прототипу является его высокая продолжительность (за счет обработки ультрафильтрационного слоя в три стадии), необходимость применения большого количества органических растворителей, а также низкая стабильность показателей производительности и селективности.

Суть изобретения заключается в следующем.

Технической задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение,

является разработка последовательности стадий и режимов их осуществления получения композитной полимерной мембраны для обратного осмоса.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение производительности и селективности полученной композитной полимерной мембраны, а также повышение стабильности указанных показателей.

Заявленный технический результат достигается за счет нанесения полисульфона или полиэфирсульфона на подложку из нетканого материала с получением ультрафильтрационного слоя, формования ультратонкого полимерного селективного слоя из ароматического полиамида на поверхности ультрафильтрационного слоя путем обработки водным раствором метафенилендиамина, при этом используемую для приготовления раствора метафенилендиамина воду подвергают предварительному деаэрированию до содержания растворенного кислорода 0,8-2,0 мг/л с введением гидросульфита натрия в количестве 0,1-0,5% масс., с последующим введением лаурилсульфата натрия, триэтиламина, сульфокамфорной кислоты и дополнительно тетраэтиламмония бромид в количестве 0,05-0,2% масс., обработки ацилхлоридным агентом - тримезоилхлоридом в органическом растворителе в смеси с изофталоилхлоридом, взятыми в соотношении масс.ч.: (0,1-0,3):(0,05-0,2), и сушки.

Дополнительные исследования, проведенные заявителем, показали, что предварительное введение гидросульфита натрия при получении водного раствора метафенилендиамина предотвращает окисление метафенилендиамина, способствует повышению стабильности эксплуатационных свойств получаемой мембраны. Введение тетраэтиламмония бромид в качестве катализатора межфазного переноса позволяет улучшить условия образования ультратонкую полимерного селективного слоя, что дополнительно способствует повышению производительности и селективности. Использование смеси трехфункционального ацилхлоридного реагента (тримезоилхлорида) в сочетании с двухфункциональным (изофталоилхлоридом) в заданном соотношении позволяет осуществить регулировку структуры полимера селективного слоя мембраны и дополнительно добиться увеличения производительности и селективности получаемой композитной мембраны при высокой стабильности указанных показателей.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Первоначально проводят деаэрирование используемой для приготовления водного раствора метафенилендиамина воды.

Для указанных целей используется дистиллированная вода или вода, очищенная методом обратного осмоса. В начале деаэрирования контролируется содержание кислорода в воде. Так как обычно очищенная вода, предназначенная для использования подобных технологических процессах, в течение нескольких часов пребывает на воздухе, происходит ее насыщение кислородом до 6-8 мг/л. Деаэрирование воды осуществляли путем нагрева до температуры кипения и последующего продолжительного кипячения, после чего проводят остужение воды в закрытом сосуде, при этом содержание растворенного кислорода снижается в 2-10 раз. Для поглощения оставшегося растворенного кислорода в воду добавляли гидросульфит натрия в количестве 0,1-0,5% масс.

Затем в деаэрированную воду при перемешивании добавляли (масс.%): метафенилендиамин - 2, триэтиламин - 2, сульфокамфорную кислоту - 4,6, лаурилсульфат натрия - 0,15 и тетраэтиламмония бромид - 0,05-0,2.

Полученный раствор хранили в темной плотно закрытой емкости.

Смесь раствора ацилхлоридного реагента в органическом растворителе получали

путем смешивания изофталоилхлорида и тримезоилхлорида в массовом соотношении (0,1-0,3): (0,05-0,2) и дальнейшего разбавления в предельных углеводородах (гексан, гептан, Isopar G, H, L, Уайт-спирит, Петролейный эфир) при комнатной температуре.

5 В соответствии с общепринятой технологией получения полимерных композитных мембран на нетканый материал наносили слой полисульфона или полиэфирсульфона, формируя таким образом ультрафильтрационный слой. Поверхность полученного ультрафильтрационного слоя при комнатной температуре последовательно
10 обрабатывали водным раствором метафенилендчамина с дополнительными компонентами, указанными выше. Затем с помощью воздушного ножа, резиновой скребка или с помощью другого приспособления снимали избыток водного раствора с поверхности ультрафильтрационного слоя, после чего производили обработку смесью
15 изофталоилхлорида и тримезоилхлорида, взятых в массовом соотношении (0,1-0,3): (0,05-0,2), в органическом растворителе с концентрацией смеси указанных веществ 0,25%, получая таким образом ультратонкий полимерный селективный слой, после чего способом производили сушку полученной композитной полимерной мембраны при 110°C в течение 15 мин.

20 В соответствии с заявляемым способом получали композитную полимерную мембрану для обратного осмоса с толщиной ультратонкого полимерного селективного слоя из ароматического полиамида с толщиной порядка 0,1 мкм.

Преимущества заявленного изобретения оценивали путем сравнения показателей производительности и селективности получаемой мембраны по водному раствору
25 хлорида натрия, а также показателей отклонения от среднего значения производительности и селективности с решением прототипа. Испытания проводились при давлении 15,5 атм, концентрации водного раствора хлорида натрия 0,15% масс. и температуре 25°C в условиях испытательного стенда, описанного в монографии В.П. Дубяги, Е.Е. Каталевского и Л.П. Перепечкина «Полимерные мембраны» М.,
30 «Химия», 1981 г.

Показатель отклонения от среднего значения производительности и селективности (характеристику стабильности свойств) определяли следующим образом. Из полотна
35 полученной мембраны площадью 10 м² в различных его частях вырезали 10 образцов в виде дисков диаметром 60 мм, определяли показатели производительности и селективности образцов мембраны, фиксировали их минимальные и максимальные показатели, высчитывали среднее значение для испытываемых 10 образцов и отклонение среднего значения от максимального и минимального.

40 Конкретная реализация заявляемого изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

В соответствии с вышеописанным способом получали композитную полимерную мембрану для обратного осмоса при следующих режимах: содержание кислорода в
45 воде для приготовления водного раствора метафенилендиамин - 0,8 мг/л; гидросульфит натрия - 0,1% масс.; метафенилендиамин - 2% масс., триэтиламин - 2% масс., сульфокамфорная кислота - 4,6% масс., лаурилсульфат натрия - 0,15% масс.; тетраэтил аммония бромид - 0,05% масс.; соотношение изофталоилхлорида и тримезоилхлорида (масс.ч.): 0,1:0,05; применяемый органический растворитель - Isopar.
50

Пример 2.

В соответствии с вышеописанным способом получали композитную полимерную мембрану для обратного осмоса при следующих режимах: содержание кислорода в

воде для приготовления водного раствора метафенилендиамина - 2,0 мг/л; гидросульфит натрия - 0,3% масс.: метафенилендиамин - 2% масс., триэтиламин - 2% масс.; сульфокамфорная кислота - 4,6%) масс., лаурилсульфат натрия - 0,15% масс.; тетраэтиламмония бромид - 0,1% масс.: соотношение изофталоилхлорида и тримезоилхлорида (масс.ч.): 0,2:0,1: применяемый органический растворитель - Уайт-спирит.

Пример 3.

В соответствии с вышеописанным способом получали композитную полимерную мембрану для обратного осмоса при следующих режимах: содержание кислорода в воде для приготовления водного раствора метафенилендиамина с целевыми добавками - 1,5 мг/л; гидросульфит натрия - 0,5% масс.; метафенилендиамин - 2% масс., триэтиламин - 2% масс., сульфокамфорная кислота - 4,6% масс., лаурилсульфат натрия - 0,15% масс., тетраэтиламмония бромид - 0,2% масс.: соотношение изофталоилхлорида и тримезоилхлорида (масс.ч.): 0,3:0,2; применяемый органический растворитель - Петролейный эфир.

Пример 4 (сравнительный)

В соответствии с решением прототипа получали композитную полимерную мембрану для обратного осмоса при следующих режимах: содержание кислорода в воде для приготовления водного раствора метафенилендиамина - 7 мг/л; метафенилендиамин - 2% масс., триэтиламин - 2% масс., сульфокамфорная кислота - 4,6% масс., лаурилсульфат натрия - 0,15% масс.; изопропиловый спирт - 8% масс.; раствор тримезоилхлорида для первоначальной обработки ультратонкого полимерного селективного слоя концентрацией 0,12% масс.; раствор тримезоилхлорида для вторичной обработки ультратонкого полимерного селективного слоя концентрацией 0,5% масс, применяемый органический растворитель - Isopar. Полученную мембрану подвергали сушке в течение 60°C в течение 1 часа.

Таблица

Пример	Производительность по фильтрату, л/м ² .час		Селективность по хлориду натрия, %	
	Среднее значение	Отклонение от среднего значения	Среднее значение	Отклонение от среднего значения
1	61,4	±4,4	99,4	±0,12
2	60,9	±5,5	99,5	±0,10
3	60,6	±4,7	99,5	±0,13
4 (сравнительный)	54,9	±5,8	99,4	±0,18

Учитывая то, что постоянство свойств мембраны является ключевым показателем при изготовлении мембранных разделительных элементов, обеспечивающим качество конечного продукта производства, можно сделать вывод о конъюнктурных преимуществах композитной полимерной мембраны для обратного осмоса, полученный заявленным способом.

Библиографические дачные

1. США №3551244, опубл. 1970 г.
2. Патент США 4619767 (опубл. в 1986 г.).
3. Патент США 6132804 (опубл. в 2000 г.)
4. Патент США 6280853 (опубл. 2001 г.),
5. Патент США 6536605 (опубл. в 2003 г.).
6. Патент США 6878278 (опубл. в 2005 г.).
7. Патент США №4259183 (опубл. в 1981 г.).

8. Заявка США №2009/0050558 (опубл. 2009 г.).

9. Патент США №6723422 (опубл. 2004 г.) - прототип.

10. «Полимерные мембраны» авт. В.П. Дубяга, Е.Е. Каталевский, Л.П. Перепечкин (М., «Химия». 1981 г., сс 57-58).

5

Формула изобретения

Способ получения композитной полимерной мембраны для обратного осмоса, характеризующийся нанесением полисульфона или полиэфирсульфона на подложку из нетканого материала с получением ультрафильтрационного слоя, формованием ультра тонкого полимерного селективного слоя из ароматического полиамида на поверхности ультрафильтрационного слоя путем обработки водным раствором метафенилендиамина, при этом используемую для приготовления раствора метафенилендиамина воду подвергают предварительному деаэрированию до содержания растворенного кислорода 0,8-2,0 мг/л с введением гидросульфита натрия в количестве 0,1-0,5 мас.%, с последующим введением лаурилсульфата натрия, триэтиламина, сульфокамфорной кислоты и дополнительно тетраэтиламмония бромида в количестве 0,05-0,2 мас.%, обработкой ацилхлоридным агентом - тримезоилхлоридом в органическом растворителе в смеси с изофталоилхлоридом, взятыми в соотношении, мас.ч.: (0,1-0,3):(0,05-0,2), и сушкой.

25

30

35

40

45

50