

УДК 541.64:532.71

О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ СОЗДАНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН

© 1993 г. А. И. Бон, В. Г. Дзюбенко, И. И. Шишова

Научно-производственное объединение "Полимерсинтез"

600020 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

В 1978 г. в НПО "Полимерсинтез" освоено производство обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран. В последующие годы разработан целый ряд модификаций указанных мембран, в том числе на различных подложках. С 1987 г. начаты работы по созданию композитных мембран, в которых в качестве подложки использованы ультрафильтры из фенилона С-4 и полисульфонамида, а селективный слой образован по реакции межфазной поликонденсации. Изучены влияние различных технологических параметров на функциональные свойства мембран и кинетика образования ультратонкого барьерного слоя. К настоящему времени разработаны композитные обратноосмотические мембранны, работающие при высоком и среднем давлении. Получены нанофильтрационные мембранны на основе синтетического полимера и модифицированного ацетата целлюлозы, определены сферы их применения.

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Асимметричные мембранны

Развитие обратноосмотических мембран началось с исследований Рейда и Бретона [1] в 1959 г. плотных ацетатцеллюлозных пленок. Это привело к развитию Лоэбом и Сурираджаном [2] производства асимметричных с плотным барьерным слоем ацетатцеллюлозных мембран с производительностью в 500 раз выше прежних.

Дальнейшее развитие получения мембран было сделано Кестингом [3], который предложил "сухой" метод формования асимметричных мембран полным выпариванием растворителя.

В 60-х годах были проведены работы по получению мембран из сульфированного полисульфона методом мокрого формования. Эти мембранны представляют интерес из-за высокой устойчивости к хлору.

Производительность ароматических полиамидных мембран увеличивается за счет введения в ароматическое ядро полярных гидрофильных групп, например, карбоксильных. Японские исследователи получали ароматические полиамидные мембранны из полимера, синтезированного низкотемпературной полимеризацией в растворе на основе следующих диаминов и кислотных производных: 4,4'-диаминодифенилоксида; *n*- и *m*-фенилендиаминов; 5,5'-метилен-бис(2-аминофенола); 3,5-диаминонензойной кислоты и изофталоилхлорида, тримезоилхлорида, 4-хлорформилфталевого ангидрида [4]. Полученные обратноосмотические мембранны имели селективность

по 0.5%-ному раствору хлорида натрия $R = 97\%$ и производительность при 40 атм $Q = 1.33 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ сут.}$

Шандорикар с сотр. [5] исследовал полиамидные мембранны на основе полимеров, полученных поликонденсацией *m*-фенилендиамина (**МФДА**) и терефталоилхлорида в безводном диметилацетамиде (**ДМАА**) при $T = -10 \dots +5^\circ\text{C}$. Выделяющийся при конденсации хлористый водороднейтрализовали добавками LiOH , Li_2CO_3 , CaCO_3 . Методом "сухого" формования получали мембранны с селективностью по 0.5%-ному раствору хлористого натрия $R = 90\%$ и производительностью при 40 атм $Q = 0.8 \dots 0.9 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ сут.}$

Проведенные исследования показали, что низкомолекулярные соли, присутствующие в формочном растворе ароматических полиамидов, в значительной степени увеличивают производительность мембран, при этом не оказывая отрицательного влияния на селективность [4]. С помощью смесей разных солей можно добиться более сильного эффекта, чем одной простой добавкой. Это объяснено изменением активности растворителя, которая существенно влияет на кинетику и равновесие переноса растворителя во время выпаривания и коагуляции.

Полученные полиамидные мембранны, хотя и устойчивы к биодеградации, но находятся на уровне ацетатцеллюлозных по производительности и селективности и являются нестабильными к действию окислителей ввиду наличия амидной группировки и амидного водорода.

Для получения мембран, обладающих хорошими обратноосмотическими характеристиками и одновременно высокой стойкостью к окислению, Кредали с сотр. разработали обратноосмо-

тические мембранны на основе полипиперазинамидов [6, 7]. Эти мембранны при селективности по 1%-ному хлористому натрию $R = 98\%$ и производительности при 80 атм $Q = 0.6 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ сут}$ отличались хорошей химической и механической стойкостью.

Другим классом веществ, применяемых при получении обратноосмотических мембранны, являются производные полибензимидаэлов.

Фирма "Тейджин Корпорейшн" разработала полибензимидаэольные мембранны марки Т-1091, которые отличаются высокой хлороустойчивостью термической и гидролитической стабильностью, обеспечивают высокое задерживание хлорсодержащих органических соединений [8].

Композитные мембранны

Увеличения производительности обратноосмотических мембранны можно достигнуть (при том же рабочем давлении) уменьшением толщины селективного слоя, что и реализуется в композитных мембранных. Композитные мембранны для обратного осмоса состоят из тонкого, плотного наружного слоя полимера (барьерного слоя), сформированного на микропористой поддерживающей подложке. Было показано, что ацетатцеллюлозные асимметричные мембранны имели плотный слой толщиной 2000 Å на поверхности микропористого слоя [9]. Таким образом, зная это, было логично предпринять усилия для получения плотного поверхностного слоя отдельно от пористой подложки. Различия композитных мембранны от асимметричных основывается на методе получения. Асимметричные мембранны получают в одну ступень с образованием микропористой полимерной матрицы с тонким плотным слоем. Композитные мембранны получают в два этапа – формование микропористой подложки с последующим нанесением на ее поверхность барьерного слоя.

Используют следующие методы для получения композитных мембранны: раздельное формование барьерного и поддерживающего слоев (например, получение селективного слоя на поверхности воды из раствора растворителя, не смешивающегося с водой) с последующим нанесением селективного слоя на подложку; погружение поддерживающего материала в раствор полимера (предполимера) или мономера с последующей полимеризацией или иммобилизацией нагреванием или радиацией; осаждение барьерного слоя на подложку в газовой фазе (плазменная полимеризация) и межфазная поликонденсация мономеров или полимера с мономером на поверхности поддерживающей подложки.

Наибольшее распространение получил последний метод, отличающийся относительной простотой и надежностью воспроизведения.

Большая работа по получению композитных мембранны методом межфазной поликонденсации проведена Кадоттом с сотр. [10 - 12].

Полисульфоновую подложку насыщали в водном растворе полимерного амина (0.5 - 1% полиэтиленамина), который реагировал с раствором толуолдизоцианата (**ТДИ**) или изофталоилхлорида (**ИФХ**) в гексане (0.1 - 1%). Мембранны термообрабатывали при 110°C в течение 10 мин. Наилучшие характеристики (селективность по морской воде $R = 99\%$, производительность Q при 68 атм 1.0 - 1.6 $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ сут}$) достигаются при использовании 0.67%-ного раствора полиэтиленамина (**ПЭИ**) и 1%-ного раствора ТДИ или ИФХ. Молекулярная масса наиболее эффективного ПЭИ была в пределах 10000 - 60000. В этих мембранных при микроскопическом исследовании ясно проявляются три зоны: полисульфоновая подложка; слой поперечно сшитого (термической вулканизацией) ПЭИ и плотный наружный слой полиамида (полиуретана), работающий как барьерный слой.

Примечательно то, что простой термической вулканизацией ПЭИ, сформированного на микропористом полисульфоне, без межфазной поликонденсации получали поперечно-сшитую мембранны с селективностью по морской воде $R = 70\%$.

В 1978 г. была разработана, а в 1979 г. выпущена фирмой "Фильм-Тек" мембрана FT-30 [13]. Эта мембрана получена межфазной поликонденсацией (**МФДА**) в водной фазе с тримезоилхлоридом (**TMX**) в фазе растворителя.

Ароматические диамины и TMX могут вступать в два типа побочных реакций в дополнение к образованию линейной цепочки. Речь идет либо о гидролизе одной из ацилхлоридных групп TMX до карбоксигруппы, либо о реакции с другим диамином с образованием боковой цепи или сшивки. Соотношение этих реакций приблизительно равно 1 : 1 [14]. Мембрана имеет анионную активность, что проявляется в адсорбции катионных красителей и понижении производительности при введении катионных ПАВ. Получаемая трехмерная структура не растворяется ни в одном растворителе, включая концентрированную серную кислоту. Замена TMX на ИФХ приводит к падению селективности; то же происходит и при предварительном гидролизе одной ацилхлоридной группы в TMX.

Придание барьерному слою положительного или отрицательного заряда является дополнительным фактором, позволяющим регулировать характеристики мембранны. В частности, это позволяет создавать материалы, эффективные при обратноосмотическом разделении водных растворов, содержащих органические вещества. Введение ионогенных групп в селективный слой приводит также к возрастанию производительности мембранны вследствие увеличения гидро-

фильности, что позволяет использовать их при низких давлениях. Так, например, японская фирма "Нитто" выпускает целый ряд обратноосмотических мембран низкого давления: NTR-7100, NTR-7250, NTR-7400 [15]. Последняя из них состоит из сульфированного полисульфона, нанесенного на подложку из полисульфона. Японские исследователи всесторонне изучили заряженные мембранны на основе поливинилового спирта и полистиролсульфокислоты. Ими получены данные по влиянию состава формовочного раствора, испарения, температурной вулканизации и толщины на обратноосмотические характеристики мембран [16].

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН

До недавнего времени отечественные серийно выпускаемые обратноосмотические ацетилцеллюлозные мембранны высокого давления, производство которых было организовано в 1978 г., отличались невысокими значениями проницаемости [17]. Основными причинами являлись как низкое качество используемых ацетатов целлюлозы, так и неоптимальность структуры существующей основы и состава формовочного раствора. Поэтому с 1987 г. проводились работы по расширению ассортимента обратноосмотических мембранны как с целью улучшения функциональных свойств существующих ацетатцеллюлозных мембранны.

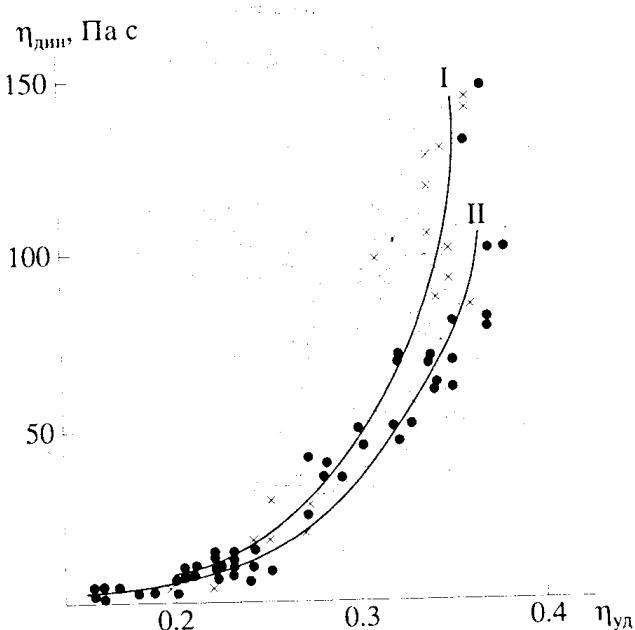


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости $\eta_{дин}$ 16%-ного раствора от инкремента вязкости ацетилцеллюлозы (АЦ), полученной в промышленном цехе (I) и на опытной установке (II). $T = 25^{\circ}\text{C}$.

ран, так и с целью создания новых агрессивностойких обратноосмотических композитных мембранны на основе ультрафильтрационной подложки.

Исследования проводились в нескольких направлениях: изучение влияния химического состава, степени полимеризации и свойств исходного сырья на свойства мембранны, уточнение требований к ацетату целлюлозы; разработка отечественных материалов, создание структуры материала, предназначенного специально для основы мембранны; исследование составов формовочных растворов, условий формования, подбор методов нанесения формовочных растворов на материал подложки, отработка технологического процесса получения мембранны на основе.

Создание полимерной базы и основ для ацетатцеллюлозных мембран нового поколения

Одна из наиболее важных проблем отечественного ацетилцеллюлозного сырья для мембранны – повышение воспроизводимости качественных характеристик мембранны при переходе от одной партии ацетата целлюлозы к другой. После проведения исследований по влиянию качества ацетата целлюлозы на мембранны было установлено (рис. 1), что при увеличении инкремента вязкости от 0.30 до 0.35 наблюдается резкое возрастание динамической вязкости формовочного раствора ацетата целлюлозы.

На основании полученных данных были синтезированы более 150 экспериментальных партий ацетата целлюлозы с варьированием массовой доли связанной уксусной кислоты в пределах 0.16 - 0.37. По результатам переработки полученных партий ацетата целлюлозы в мембранны были установлены оптимальные значения массовой доли связанной уксусной кислоты в пределах 56 - 57.5% и инкремента вязкости в пределах 0.20 - 0.28.

Для оценки полидисперсности ацетата целлюлозы для мембранны разработан метод фракционирования дробным осаждением в системе ацетон–гексан и расфракционированы образцы партий ацетата целлюлозы с различными значениями инкремента вязкости. Как показано на рис. 2 при переходе к более низкомолекулярному ацетату целлюлозы с инкрементом вязкости 0.25 улучшался характер кривых ММР, т.е. полученный ацетат целлюлозы являлся более однородным по ММ [18].

Использование для получения обратноосмотических мембранны указанного выше ацетата целлюлозы способствовало улучшению качественных характеристик мембранны. При этом возрастает полнота растворения ацетата целлюлозы, однородность формовочного раствора, уменьшается дефектность мембранны.

Для повышения физико-механических свойств разработанную марку ацетата целлюлозы использовали при формировании на различных отечественных основах.

Влияние технологических параметров на свойства мембран

Выбор ацетата целлюлозы с приведенными свойствами позволил в более широком диапазоне варьировать массовой долей полимера, нерастворителя, порообразователя, улучшить перерабатываемость растворов, понизить их рабочую вязкость. Определены зависимости свойств мембран от соотношения компонентов формовочного раствора, условий формования.

Показано, что достаточно высокая производительность при селективности более 90% наблюдается в диапазоне массовой доли полимера 14 - 18%. Так, при массовой доле полимера в формовочном растворе 18% производительность мембран составляет 600 л/м² сут при селективности 98%, при этом вязкость формовочного раствора не превышает 60.0 Па с.

Известно, что с увеличением содержания нерастворителя (воды) в уксуснокислых растворах ацетатов целлюлозы увеличивается производительность мембран и возрастает вязкость формовочного раствора. Обратноосмотические мембранны с производительностью 1200 - 1600 л/м² сут и селективностью 92 - 96% можно получить из формовочных растворов с содержанием воды 14 - 16%, при этом их вязкость составляет 60 - 70 Па с, что значительно меньше вязкости формовочных растворов из ацетата целлюлозы, используемого для получения мембран без основы.

Для обеспечения высокой производительности мембран необходимо сформировать такую структуру, которая обеспечивала бы очень незначительную толщину плотного активного слоя мембран и рыхлую подложку с развитой поверхностью. Обычно это достигается введением в формовочный раствор летучего растворителя (например, ацетона). Исследования показали, что при одном характере кривых проницаемости мембран кривые селективности при введении ацетона имеют различный характер. Так, при введении в раствор 15% ацетона селективность мембран при широком значении проницаемости 400 - 1200 л/м² сут (при массовой доле воды 10 - 16%) составляет 97 - 98%. Это обстоятельство очень важно при получении специальных мембранных с высокой и стабильной селективностью при необязательно высоком значении проницаемости.

Для увеличения производительности мембран принято вводить в формовочный раствор различные порообразователи [19]. Введение в формовочный раствор для получения обратноосмотических мембранных в качестве порообразователя триэтаноламина (ТЭА) с массовым содержанием до 1.5% позволило значительно увеличить произ-

водительность мембран. Однако при введении 0.5% ТЭА при монотонном характере кривых проницаемости характер кривых селективности резко изменяется. Мембранны, полученные из формовочных растворов с содержанием ТЭА более 0.5%, при высокой производительности (более 1800 л/м² сут) имеют селективность менее 90%. Таким образом, изменения состава и соотношение компонентов в растворе, можно получить широкий ассортимент обратноосмотических мембранных с высокими эксплуатационными характеристиками для различных применений.

Условия формования, в частности параметры осадительной ванны, наряду со структурными

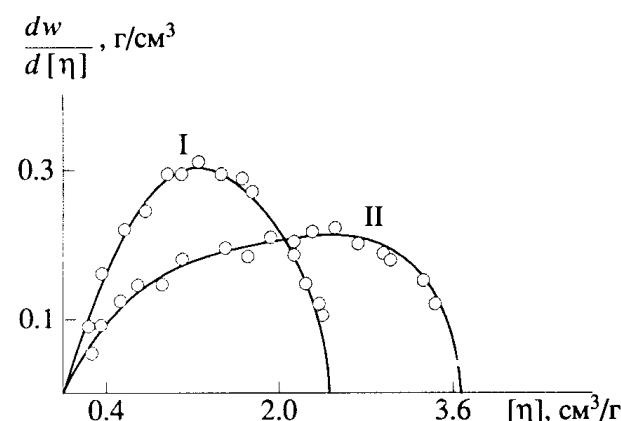


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР АЦ для мембран с инкрементом вязкости 0.25 (I) и 0.34 (II).

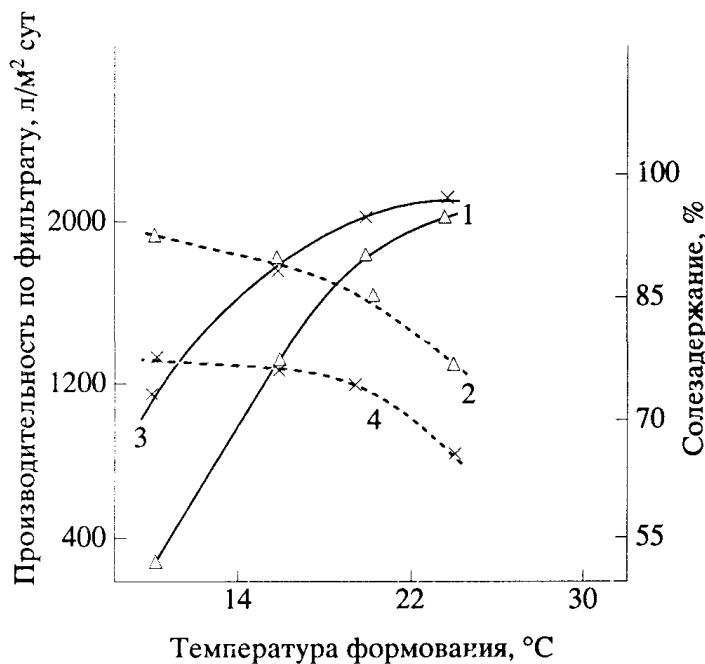


Рис. 3. Зависимость производительности (1, 3) и солезадержания мембран (2, 4) по 0.15%-ному раствору хлорида натрия при давлении 5.0 МПа от температуры формования. Температура термообработки 72 (1, 2) и 80°C (3, 4).

особенностями формовочных растворов решающим образом влияют на структуру и свойства мембран, формуемых по мокрому способу [20]. Тесно связанными обычно оказываются температурные режимы осаждения и термообработки мембран и состав осадительной ванны, влияющие на комплекс показателей мембран. На рис. 3 представлена зависимость показателей мембран от температуры осадительной ванны при температурах термообработки 72 и 80°C.

Поскольку температурный режим формования мембран взаимосвязан, изменяя температуру формования, необходимо изменять температуру отжига. Формование в холодной ванне при 15°C предусматривает более высокую температуру отжига для получения мембран с близкими свойствами.

Так как оптимум структурных особенностей формовочного раствора, а также технологических параметров, определяющих структуру мембран, зависит от назначения этих мембран, используя установленные зависимости, можно, меняя соотношения компонентов формовочного раствора, получать мембранны широкого спектра с высокими характеристиками для различного применения. Полученные результаты были подтверждены при отработке технологического процесса на модельной установке, а затем в условиях производственной базы.

В табл. 1 приведена динамика улучшения показателей обратноосмотических мембран в процессе их совершенствования.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

Значительное влияние было уделено разработке ассортимента обратноосмотических и нанофильтрационных композитных мембран [21]. Основными стадиями разработки композитных обратноосмотических мембран были создание методик и приборов для исследования ультрафильтрационной подложки; разработка технологии получения полимеров для селективных обратноосмотических ультратонких слоев; разработка технологий и оборудования для изготовления композитных обратноосмотических мембран.

Изучение кинетики образования селективного слоя

В основу технологии получения композитных мембран была положена реакция межфазной поликонденсации между исходными компонентами ультратонкого селективного слоя этих мембран. При изучении кинетики этой реакции проводили определение констант скоростей ацилирования полиэтиленамина (ПЭИ), полиэтиленполиамина (ПЭПА) и полиаминамида (ПАА) изофталоилхлоридом в водно-диоксановых средах. Устанавливали роль используемых ПАВ и добавок в реакции синтеза амидной связи. Для получения информации о принципиальной возможности синтеза бездефектного селективного слоя на границе раздела вода–гексан определяли константу скорости гидролиза ИФХ и соотношение констант скоростей ацилирования и гидролиза. Изучение диффузионных процессов через селективный слой мембранны необходимо было для оценки его

Таблица 1. Динамика роста показателей высокопроизводительных обратноосмотических ацетилцеллюлозных мембран на подложке

Марка мембранны	Подложка на основе	Толщина, мкм	Проницаемость по 0,5%-ному раствору NaCl и давлению 0,5 МПа, л/м ² сут ¹	Селективность, %	Физико-механические показатели	
					прочность при разрыве, МПа	относительное удлинение
МГА-95 (ТУ 6-05-221-322-77)	Без подложки	100 - 140	Не менее 375	Не менее 95	7.5 ± 0.5	30 ± 6.0
МГА-95П (АЦ старой марки, старая рецептура)	Нетканый лавсан	120 - 160	Не менее 550	Не менее 95	14.5 ± 0.5	10 ± 1.0
МГА-95П (АЦ новой марки, старая рецептура)	Нетканый лавсан На тканой подложке	120 - 160 220 - 240	Не менее 800 Не менее 1000	Не менее 95 Не менее 95	14.5 ± 0.5 154 ± 6.0	10 ± 1.0 29 ± 2
МГА-П (АЦ новой марки, новая рецептура)	Нетканый полипропилен На тканой подложке	160 - 190 220 - 240	Не менее 1250 1400 - 1500	95 - 97 95 - 97	21 ± 1.5 162 ± 4.0	26 ± 2 28 ± 4

плотности и прогнозирования функциональных свойств мембран.

Наблюдаемая константа скорости k_n -реакции между олигоаминами и ИФХ связана с концентрацией аминогрупп соотношением

$$k_n = k_r + \frac{kK_a}{c_{H^+}} c_o,$$

где k_r – константа скорости гидролиза хлорангидрида кислоты; k – константа скорости ацилирования олигоамина; K_a – константа кислотной диссоциации протонированной аминогруппы; c_{H^+} – концентрация ионов H^+ водорода; c_o – концентрация аминогрупп в олигоамине (общая концентрация непротонированной и протонированной формы).

Из приведенного уравнения следует, что между k_n и c_o имеется линейная зависимость, поэтому k_r находили как отрезок на оси ординат после построения графика (k_n определяли спектрофотометрически). Угловой коэффициент указанной зависимости равен величине $k' = kK_a/c_{H^+}$. При известной K_a методом наименьших квадратов с использованием ЭВМ рассчитывали k . С целью выяснения влияния ПАВ на кинетику реакций были использованы также добавки синтанола и волгоната (нейоногенной и анионоактивной ПАВ соответственно) в количестве 0.1 мас. %. К сожалению, из-за очень высоких скоростей ацилирования олигоаминов TMX не удалось провести кинетические опыты с использованием этого вещества в качестве сшивающего агента. Поэтому также был проведен ряд опытов по ацилированию олигоаминов бензоилхлоридом (БХ) и на основании полученных данных сделан прогноз в соответствии с уравнением Гаммета в отношении TMX. В табл. 2 приведены результаты, полученные экстраполированием данных в водно-диоксновых средах различного соотношения на воду.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Синтанол и волгонат влияют на кинетику реакции в небольшой степени и не являются катализаторами реакции; при синтезе селективной пленки в реальных условиях вследствие адсорбции ПАВ его концентрация на межфазной поверхности должна быть больше, и может наблюдаться более сильное влияние ПАВ на кинетику; по реакционной способности хлорангидридной группы исходные хлорангидриды образуют $\text{TMX} > \text{ИФХ} > \text{БХ}$. Информация о соотношении констант скоростей ацилирования и гидролиза приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость образования селективного слоя на ~3 порядка выше скорости нежелательной реакции – гидролиза ИФХ, что позволяет получать

Таблица 2. Значения констант скорости реакций ацилирования олигоаминов хлорангидридами кислот в воде (ПАВ – 0.1%)

Реакция	Значения $k \times 10^{-6}$, л/моль с		
	без добавок	с синтанолом	с волгонатом
ПАА + БХ	20	8.5	13
ПАА + ИФХ	35	33	42
ПАА + TMX*	60	130	136
ПЭПА + БХ	3.4	7.8	3
ПЭПА + ИФХ	3.1	60	13
ПЭПА + TMX*	–	460	56
ПЭИ + БХ	6.8	3.2	–
ПЭИ + ИФХ	19	15	–
ПЭИ + TMX*	53	70	–

* Прогноз в соответствии с уравнением Гаммета.

Таблица 3. Значения констант скорости ацилирования олигоаминов ИФХ и констант скорости гидролиза ИФХ (вода, 298 К, начальная концентрация олигоаминов $c_0 = 0.2$ г-экв/л)

Олигоамин	$k \times 10^{-7}$, л/моль с	$kc \times 10^{-6}$, с^{-1}	$k_r \times 10^{-3}$, с^{-1}	$\frac{kc_0}{k_r} \times 10^{-3}$
ПЭИ	1.9	3.8	2.0	1.9
ПАА	3.5	7.0	2.0	3.5
ПЭПА	0.3	6.2	6.3	1.0

бездефектные ультратонкие пленки барьерных слоев.

С целью определения временного интервала, необходимого для завершения образования селективного слоя, кондуктометрическим методом исследовали диффузию хлорид-ионов через ультратонкие слои мембран в процессе их синтеза.

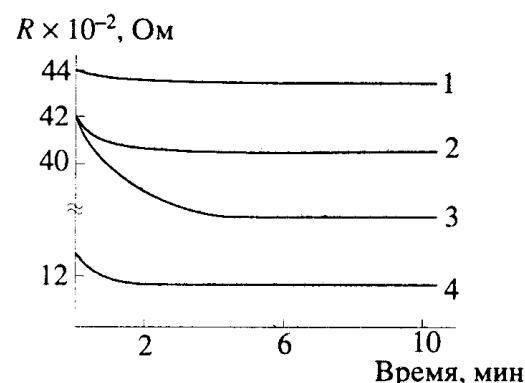


Рис. 4. Изменение электрического сопротивления водных растворов полiamинов в процессе синтеза селективного слоя мембран при 298 К. 1 – ПЭИ + ИФХ, 2 – ПАА + ИФХ, 3 – ПАА + TMX, 4 – ПЭПА + ИФХ.

Таблица 4. Влияние состава аминных компонентов на свойства мембран (условия испытания: 0.15%-ный раствор NaCl, 30 атм, 25°C)

Тип олигоамина	Состав олигоамина	Характеристики мембран	
		R, %	Q, л/м ² ч
ПЭИ		97.8	51
		95.0	30
ПАА	ТЭТА : MMA = 1 : 1	96.0	55
	ПЭПА : MMA = 1 : 1	95.1	61
	ТЭТА : АК = 1 : 1	94.5	55
	ТЭТА : ЭА = 1 : 1	95.5	55 - 65
	ДЭТА : ЭА = 1 : 1	93.5	50
	β-АЭП : MMA = 1 : 1	60	50
	ЭДА : MMA = 1 : 1	40	120 - 150
	ПЭПА : ДХГП = 2 : 1	96.5	70
	ТЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.4	72
	ДЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.0	35
	ДИПЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.2	55

Примечание. MMA – метилметакрилат, АК – акриловая кислота, ТЭТА – триэтилентетрамин, ДЭТА – диэтилентриамин, β-АЭП – β-аминоэтилпропиеразин, ЭА – этилакрилат, ЭДА – этилендиамин, ДХГП – дихлоргидрин пиперазин, ДИПЭТА – дипропиленэтilenтриамин.

Таблица 5. Влияние природы полимера УФ-подложки на свойства мембран (условия испытания: 0.15%-ный раствор NaCl, 30 атм, 25°C)

Вид подложки	Характеристики мембран	
	R, %	Q, л/м ² ч
УПМ-20	96.5	30 - 40
УПМ-50	96.0	45 - 55
УПМ-50П	98.4	90 - 100
УПМ-50П	97.1	100 - 110
УФМ-П	98.5	70 - 80

На рис. 4 приведены кривые зависимостей электрического сопротивления водных растворов полиаминов от времени реакции межфазной поликонденсации в присутствии различных добавок и без них. Как видно, образование селективного слоя мембранны завершается в среднем через 2 мин.

Влияние различных факторов на свойства композитных обратноосмотических мембран

Для изучения влияния на функциональные характеристики обратноосмотических композитных мембран природы олигоамина проводили исследования с ПЭИ, ПЭПА и ПАА различного состава (табл. 4).

Проведенные исследования позволили выбрать аминные компоненты для получения композитных мембран высокого и среднего давления (на основе ПЭИ – ПЭПА и ПАА соответственно) [21, 22].

При разработке технологии получения мембран исследования проводились по следующим направлениям.

Выбор рецептур для получения селективного слоя осуществляли подбором концентрации аминного компонента, концентрации сшивющего агента и их соотношения.

Выбор временных параметров получения селективного слоя включал поиск оптимальной продолжительности обработки ультрафильтрационной подложки (УФ-подложки) сшивующего агента, а также времени выдержки полученной композитной мембраны при комнатной температуре.

Важными моментами были обработка метода удаления избытка водного раствора АК с поверхности УФ-подложки, выбор режима термообработки для завершения образования селективного слоя и его фиксации на УФ-подложке, а также изучение влияния защитных покрытий на функциональные свойства мембран.

Следует отметить, что значительное влияние на свойства мембран оказывает УФ-подложка, на которой и происходит формирование барьерного селективного слоя. Поэтому дальнейшие исследования заключались в установлении влияния материала ее основы и природы полимера УФ-подложки на свойства композитных мембран (УФ-подложка состоит из нетканой или тканой основы и полимерного пористого слоя). При этом использовали как серийно выпускаемые УФ-мембранны типа УПМ-20 и УПМ-50, так и специально разработанные подложки УПМ-50П, УПМ-50М из полисульфонамида и УФМ-П из фенилона С-4 (арomaticский полиамид).

Функциональные свойства композитных мембран, полученные на различных подложках, приведены в табл. 5.

Как отмечено выше, на свойства композитных мембран влияет структура УФ-подложки, которую можно менять, изменяя технологические параметры формования ультрафильтра (табл. 6).

Из приведенных данных следует, что наилучшими свойствами обладают структуры с губчатой прослойкой. Для иллюстрации на рис. 5 представлены фотографии поперечных срезов различных УФ-подложек, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Проведенный комплекс работ позволил сформулировать определенные требования к УФ-подложке. Подложка для композитных мембран должна иметь поверхность очень высокого качества (без полос, складок, пузырьков воздуха). Это требует дополнительной обработки и более жесткого технологического режима получения

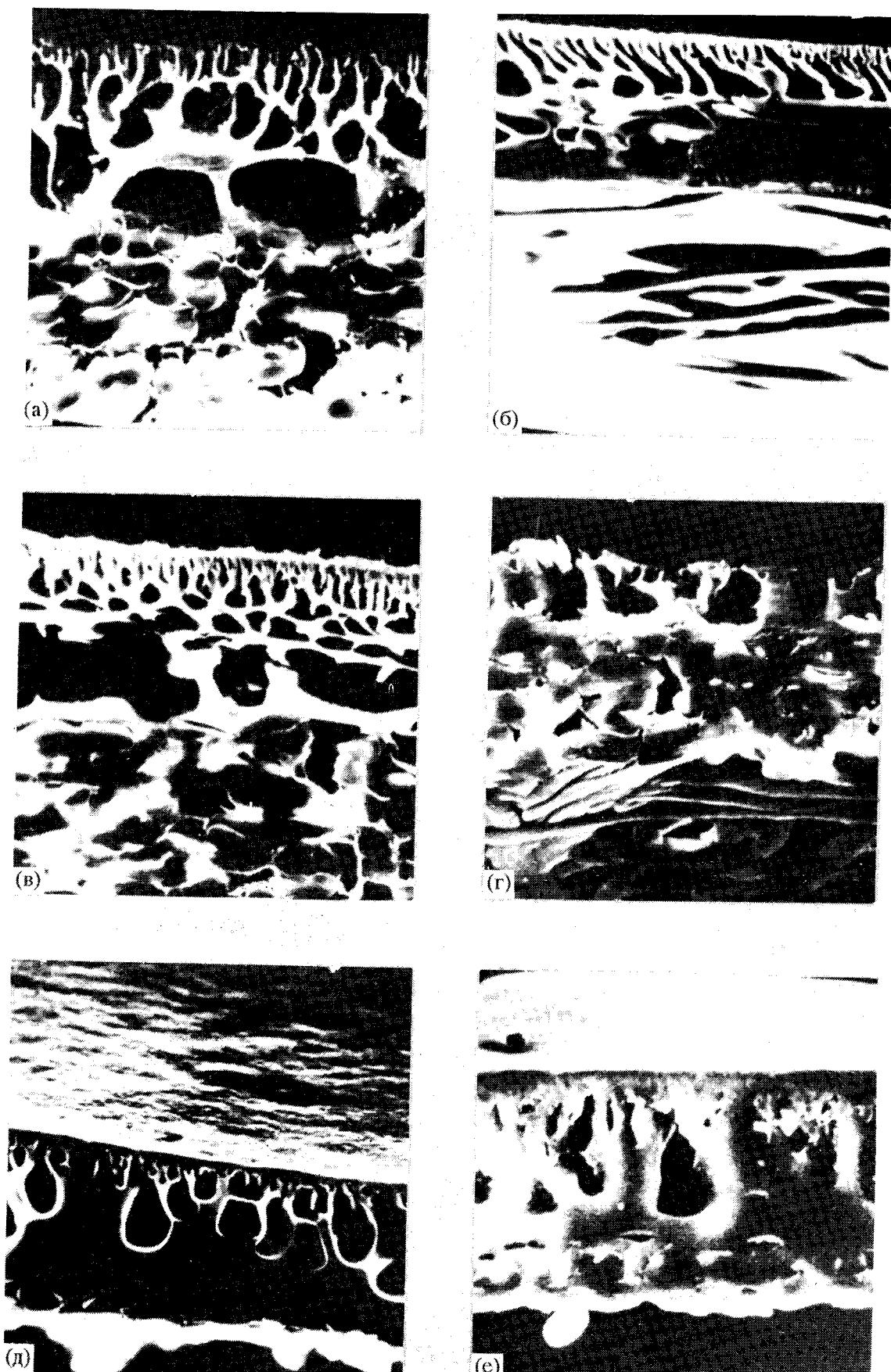


Рис. 5. Поперечные срезы УФ-подложек, имеющих открытую капиллярно-пальчиковую (а), капиллярно-пальчиковую (б), капиллярно-пальчиковую с губчатой прослойкой (в), вакуольную открытую (г), вакуольную (д), вакуольную с губчатой прослойкой структуры (е). $\times 400$.

Таблица 4. Влияние состава аминных компонентов на свойства мембран (условия испытания: 0.15%-ный раствор NaCl, 30 атм, 25°C)

Тип олигоамина	Состав олигоамина	Характеристики мембран	
		R, %	Q, л/м ² ч
ПЭИ		97.8	51
		95.0	30
ПАА	ТЭТА : MMA = 1 : 1	96.0	55
	ПЭПА : MMA = 1 : 1	95.1	61
	ТЭТА : АК = 1 : 1	94.5	55
	ТЭТА : ЭА = 1 : 1	95.5	55 - 65
	ДЭТА : ЭА = 1 : 1	93.5	50
	β-АЭП : MMA = 1 : 1	60	50
	ЭДА : MMA = 1 : 1	40	120 - 150
	ПЭПА : ДХГП = 2 : 1	96.5	70
	ТЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.4	72
	ДЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.0	35
	ДИПЭТА : ДХГП = 2 : 1	98.2	55

Примечание. MMA – метилметакрилат, АК – акриловая кислота, ТЭТА – триэтиленететрамин, ДЭТА – диэтилентриамин, β-АЭП – β-аминоэтилаптеразин, ЭА – этилакрилат, ЭДА – этилендиамин, ДХГП – дихлоргидрин пиперазин, ДИПЭТА – дипропиленэтилентриамин.

Таблица 5. Влияние природы полимера УФ-подложки на свойства мембран (условия испытания: 0.15%-ный раствор NaCl, 30 атм, 25°C)

Вид подложки	Характеристики мембран	
	R, %	Q, л/м ² ч
УПМ-20	96.5	30 - 40
УПМ-50	96.0	45 - 55
УПМ-50П	98.4	90 - 100
УПМ-50П	97.1	100 - 110
УФМ-П	98.5	70 - 80

На рис. 4 приведены кривые зависимости электрического сопротивления водных растворов полиаминов от времени реакции межфазной поликонденсации в присутствии различных добавок и без них. Как видно, образование селективного слоя мембраны завершается в среднем через 2 мин.

Влияние различных факторов на свойства композитных обратноосмотических мембран

Для изучения влияния на функциональные характеристики обратноосмотических композитных мембран природы олигоамина проводили исследования с ПЭИ, ПЭПА и ПАА различного состава (табл. 4).

Проведенные исследования позволили выбрать аминные компоненты для получения композитных мембран высокого и среднего давления (на основе ПЭИ – ПЭПА и ПАА соответственно) [21, 22].

При разработке технологии получения мембран исследования проводились по следующим направлениям.

Выбор рецептур для получения селективного слоя осуществляли подбором концентрации аминного компонента, концентрации сивающего агента, а также времени выдержки полученной композитной мембранны при комнатной температуре.

Выбор временных параметров получения селективного слоя включал поиск оптимальной продолжительности обработки ультрафильтрационной подложки (УФ-подложки) сивающего агента, а также времени выдержки полученной композитной мембранны при комнатной температуре. Важными моментами были обработка метода удаления избытка водного раствора АК с поверхности УФ-подложки, выбор режима термообработки для завершения образования селективного слоя и его фиксации на УФ-подложке, а также изучение влияния защитных покрытий на функциональные свойства мембран.

Следует отметить, что значительное влияние на свойства мембран оказывает УФ-подложка, на которой и происходит формирование барьера селективного слоя. Поэтому дальнейшие исследования заключались в установлении влияния материала ее основы и природы полимера УФ-подложки на свойства композитных мембран (УФ-подложка состоит из нетканой или тканой основы и полимерного пористого слоя). При этом использовали как серийно выпускаемые УФ-мембранны типа УПМ-20 и УПМ-50, так и специально разработанные подложки УПМ-50П, УПМ-50М из полисульфонамида и УФМ-П из фенилона С-4 (арomaticский полиамид).

Функциональные свойства композитных мембран, полученные на различных подложках, приведены в табл. 5.

Как отмечено выше, на свойства композитных мембран влияет структура УФ-подложки, которую можно менять, изменяя технологические параметры формования ультрафильтра (табл. 6).

Из приведенных данных следует, что наилучшими свойствами обладают структуры с губчатой прослойкой. Для иллюстрации на рис. 5 представлены фотографии поперечных срезов различных УФ-подложек, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Проведенный комплекс работ позволил сформулировать определенные требования к УФ-подложке. Подложка для композитных мембран должна иметь поверхность очень высокого качества (без полос, складок, пузырьков воздуха). Это требует дополнительной обработки и более жесткого технологического режима получения

Таблица 6. Влияние типа структуры УФ-подложки на свойства мембран (условия испытания: 0.15%-ный раствор NaCl, 30 атм, 25°C)

Тип структуры	Характеристики мембран	
	R, %	Q, л/м ² ч
Открытая капиллярно-пальчиковая	70 - 90	110 - 130
Капиллярно-пальчиковая	93 - 95	110 - 120
Капиллярно-пальчиковая с губчатой прослойкой	96	100
Вакуольная открытая	60 - 85	120 - 160
Вакуольная	90 - 94	100 - 110
Вакуольная с губчатой прослойкой	96	110

ультрафильтра. Сформулированные требования к УФ-подложке для различных типов композитных мембран перечислены ниже.

Для обратноосмотических мембран высокого давления типа ОПМ-К: материал УФ-подложки – фенилон С-4; материал основы – нетканый полипропилен; структура – капиллярно-пальчиковая с губчатой прослойкой; производительность по воде $Q = 0.2 - 0.7$ мл/см² мин при 1 атм; селективность по альбумину >98%.

Для обратноосмотических мембран среднего давления типа ОФАМ-К и ОПАМ-К: материал УФ-подложки – фенилон С-4 или полисульфонамид; материал основы – ЛП-60 или полипропилен для полисульфонамида; полипропилен или тканый лавсан – для фенилона С-4; структура – капиллярно-пальчиковая или вакуольная с губчатой прослойкой; производительность по воде $Q \geq 0.4$ мл см⁻² мин для фенилона и $Q = 0.25 - 0.4$ мл см⁻² мин для полисульфонамида; селективность по альбумину >98%.

Для нанофильтрационных мембран типа ОПМН-К: материал УФ-подложки – полисульфонамид; материал основы – ЛП-60 или нетканый полипропилен; структура – вакуольная с губчатой прослойкой; производительность по воде $Q \geq 0.4$ мл см⁻² мин для полисульфонамида; селективность по альбумину >98%.

Для нанофильтрационных мембран типа ОПМН-К: материал УФ-подложки – полисульфонамид; материал основы – ЛП-60 или нетканый полипропилен; структура – вакуольная с губчатой прослойкой; производительность по воде $Q \geq 0.4$ мл см⁻² мин для полисульфонамида; селективность по альбумину >98%.

чаторной прослойкой; производительность по воде $Q \geq 0.35$ мл/см² мин; селективность по альбумину >98%.

Разработка нанофильтрационных мембран

В последнее время все больший интерес вызывают процессы с применением нанофильтрационных мембран, которые заполняют промежуток между ультрафильтрацией и обратным осмосом. Этот процесс, при котором происходит удаление молекул, имеющих размер порядка 1 нм (10 Å), называют нанофильтрацией [23].

Нанофильтрация позволяет проводить частичное обессоливание воды (снижение общей концентрации растворенных веществ), уменьшение концентрации одного или нескольких растворенных веществ. При этом значительно понижается энергозатраты и упрощается аппаратурное оформление по сравнению с обратным осмосом.

С помощью нанофильтрации можно отделять соли с одновалентными анионами от органических веществ с $M = 300 - 1000$ и выше. Ни ультрафильтрация, ни обратный осмос не решают этой задачи. Электродиализ и ионный обмен применять менее выгодно, так как при нанофильтрации происходит одновременное разделение и концентрирование веществ.

Среди сфер применения нанофильтрации можно выделить следующие: пищевая промышленность, фармацевтика – отделение солей от органических веществ; энергетика, электроника – водоподготовка (умягчение воды); гальванические производства – очистка стоков, содержащих соли хрома, никеля, железа, меди, кобальта и т.д.; химические производства – очистка стоков, содержащих высокомолекулярную органику ($M = 300$); коммунальное хозяйство – получение воды питьевого качества, очистка стоков.

В НПО “Полимерсинтез” была разработана технология получения нанофильтрационной композитной мембранны типа ОПМН-К и ацетатцеллюлозной мембранны типа АМН-П. Потребова-

Таблица 7. Свойства обратноосмотических и нанофильтрационных мембран

Марка мембранны	Условия испытания			Характеристики мембранны	
	давление, атм	модельный раствор	концентрация модельного раствора, %	селективность R, %	производительность Q, л/м ² ч
ОПМ-К	45	NaCl	0.5	95 - 97	80
ОФАМ-К	30	NaCl	0.15	95 - 96	80
ОПАМ-КН	15	NaCl	0.15	95 - 96	40
ОПМН-К	15	MgSO ₄	0.2	97	90
ОПМН-КМ	15	MgSO ₄	0.2	95	120 - 130
АМН-П	15	MgSO ₄	0.2	98	60



лась разработка специальной УФ-подложки, организация производства нового сшивающего агента и водорастворимого полимера [24].

Проведенные исследования по изучению закономерностей и влияния различных факторов на процесс получения обратноосмотических и нанофильтрационных композитных мембран с заданными свойствами позволили предложить и реализовать технологическую схему их производства (см. схему).

В табл. 7 представлены функциональные характеристики обратноосмотических и нанофильтрационных мембран, разработанных в НПО "Полимерсинтез".

Среди намеченных перспективных задач по дальнейшему расширению ассортимента композитных мембран необходимо выделить следующие: разработка мембран с повышенной хлоростойкостью; разработка мембран сверхнизкого давления; модифицирование поверхности мембран и полимерной базы для получения селективного слоя мембран (в том числе плазменная и плазмохимическая обработка); разработка заряженных мембран путем обработки поверхности и введения ионогенных групп в компоненты активного слоя.

Авторы выражают признательность за плодотворное сотрудничество и представленные результаты Л.В. Курицыну с сотр. (ИГУ) Н.Е. Лаптевой (НПО "Пластик"), В.Е. Тимофееву с сотр. (НПО ГИПХ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reid C.E., Breton E.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 133.
2. Loeb S., Sourirajan S. // Adv. Chem. Ser. 1962. V. 38. P. 117.
3. Kesting R. // Pat. 3. 884. 801. US.
4. Sumitomo H., Hashimoto K. // Advances in Polymer Science. Полиамиды в качестве барьерных матери-
- алов. Изв. № 1 - 86к. С. 63. Место хранения – НПО "Полимерсинтез". Владимир.
5. Chandorkar M.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. No. 1. P. 297.
6. Credali L. // Polymer. 1971. V. 12. P. 717.
7. Mortillaro L. // Makromol. Chem. 1970. B. 138. S. 151.
8. Hara S. et al. // Proc. 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea. 1976. V. 4. P. 53.
9. Riley R.L., Gardner I.O., Merten V. // Science. 1964. V. 143. P. 801.
10. Roselle L.T., Cadotte J.E. // Nonpolysaharide Membrane for RO: NS-100 Membrane for RO and Synthetic Membranes Ed. by Sourirajan S. NRCC. Ottawa. 1977. Ch. 12. P. 249.
11. Cadotte J.E. "In Situ-Formed Condensation Polymers for RO Membranes: Seconde Phase". Report NPB-234198. NTIS. Springfield. VA. June 1974.
12. Cadotte J.E. "Research on In Situ-Formed condensation Polymer for RO Membranes". Springfield. NTIS. VA. March 1978.
13. Cadotte J.E. // Desalination. 1980. V. 32. P. 25.
14. Unpublished data. I-Y. Koo. Film-Tec Corporation.
15. Ikeda K. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. No. 2. P. 389.
16. Koyama K. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. No. 8. P. 2783.
17. Миронова Л.В., Полянская Л.Ф., Постоев В.Д., Шишова И.И., Каталевский Е.Е., Дубяга В.П. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Черкассы, 1981. Т. 1. С. 152.
18. Шишова И.И., Миронова Л.В., Бон А.И., Питакина Н.К., Гришин Э.П., Солодихин Н.И., Шальнова И.А., Дудкин Е.В., Глубиш П.А., Прокуратов В.А. Разработка технологии производства ацетилцеллюлозных мембран на подложке и рулонных фильтрующих элементов на их основе. Конкурсная работа МХП СССР. Владимир, 1989. С. 21.
19. Kesting R.E. Synthetic Polymeric Membranes. N.Y.: McGraw-Hill, 1971. P. 307, 309.

20. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981. С. 127.
21. Бон А.И., Беляев И.С., Дзюбенко В.Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Экономические проблемы производства синтетических каучуков". Воронеж, 1990. С. 8.
22. Дзюбенко В.Г., Бон А.И., Кадыкова Н.Е., Дубяга В.П. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Мембранные процессы в биотехнологии, медицине и пищевой промышленности". М.: 1991. С. 23.
23. Дзюбенко В.Г., Бон А.И., Сабурова М.В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Мембранные процессы в биотехнологии, медицине и пищевой промышленности". М., 1991. С. 17.
24. Бон А.И., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И., Сабурова М.В. // Тез. докл. II Респ. конф. "Мембранные и мембранные технологии". Киев, 1991. С. 55.

Asymmetric Composite Reverse Osmosis Membranes

A. I. Bon, V. G. Dzyubenko, and I. I. Shishova

Polimersintez Research and Development Association, Ul. Frunze 77, Vladimir, 600020 Russia

Abstract – In 1978, Polimersintez launched the production of cellulose acetate RO membranes. In the years that followed, a number of modifications based on these membranes were developed, particularly, supported membranes. In 1987, works on designing composite membranes using Phenilon C-4 and polysulfonamide ultrafilters as supports were started; selective skin layer was prepared by interfacial condensation. Effects of various technological parameters on performance characteristics of the membranes and the kinetics of skin layer formation were studied. Composite RO membranes performing at high and medium pressures were developed. Nanofilter membranes based on a synthetic polymer and modified cellulose acetate were prepared. Areas of their most prospective application were identified.