

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034696**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.10

(21) Номер заявки
201700457

(22) Дата подачи заявки
2017.10.16

(51) Int. Cl. **B01D 67/00** (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01)

(54) АСИММЕТРИЧНЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОСМОСА

(43) **2019.04.30**

(96) **KZ2017/093 (KZ) 2017.10.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЧАСТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"НАЦИОНАЛ ЛАБОРАТОРИ
АСТАНА" (KZ)**

(56) RU-C1-2220762
RU-C1-2056150
US-A-3713921
US-A1-20170144111

(72) Изобретатель:
**Архангельски Елизавета (IL),
Здоровец Максим, Козловский Артем,
Сатаева Алия (KZ), Инглезакис
Василис (GR)**

(57) Изобретение заключается в изготовлении и использовании асимметричных трековых мембран для процесса прямого осмоса с высокоомогенными порами для строгого удаления загрязнителей определенного размера, постоянной воспроизводимостью мембранных характеристик при их производстве, увеличением срока жизни мембран за счет повышения гидрофильности мембраны и достижения достойного уровня удаления загрязнителей. Указанный результат достигается тем, что по сравнению с известными способами получения трековых мембран в изобретении будет применен метод трекового травления с получением слоев с различным диаметром цилиндрических пор на входе и выходе, а именно 2.4 мкм с одной и 72 нм с другой стороны. Изобретение позволяет снизить затраты на энергию и расходные материалы, увеличить срок эксплуатации мембран, обеспечить достойную степень очистки воды, что снижает экологическую опасность сточных вод и демонстрирует эффективные возможности данной технологии. Таким образом, предлагаемый способ позволяет удешевить и упростить процесс очистки сточных вод и повысить степень ее очистки.

B1**034696****034696****B1**

Изобретение относится к мембранным процессам, а именно к методам изготовления и применения пористых мембран, применяемых в технологических процессах, связанных с очисткой жидких сред. Метод относится к области разделения сред с помощью полупроницаемых мембран, в частности к способу производства трековых мембран из полимерных пленок путем облучения их высокоэнергетическими тяжелыми ионами и обработки растворами химических травящих реагентов, и их применению в процессах прямого осмоса.

В настоящее время известны различные технологии опреснения и очистки природных и промышленных/городских сточных вод. В последние годы, однако, получают широкое распространение мембранные технологии, т.к. типовые технологические процессы обработки воды часто бывают не эффективны.

Мембраны готовят из полимерных пленок, керамики и ионообменных материалов. Наибольшее применение получили мембраны на основе различных полимеров: ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, полиамида и др. Мембраны должны обладать высокой проницаемостью (производительностью), хорошей селективностью (разделяющей способностью), стойкостью к действию среды, постоянством характеристик и достаточной механической прочностью.

По известным на сегодняшний день технологиям трековые мембраны изготавливают из тонких полимерных пленок облучением последних заряженными частицами, которые при прохождении через пленку создают в ней треки вдоль своего пробега. Затем облученный полимер химически вытравливают до образования сквозных отверстий - пор.

Взросшие требования к качеству мембран (гомогенность диаметра пор, форма пор, механическая прочность, фильтрационные характеристики и т.д.) обуславливают особые требования к способу производства, качество которых и определяет эффективность фильтрационного процесса.

Известен способ изготовления трековой мембраны (патент РФ № 2077938, B01D 67/00, 27.04.1997), который заключается в том, что исходную пленку облучают потоком ускоренных тяжелых ионов, затем сенсibilизируют материал пленки в объеме полученного множества треков, и химически вытравливают сквозные отверстия в пленке на месте треков. При этом пленку перемещают по поверхностям так, что пленка пересекает поток ионов неоднократно, причем при каждом следующем пересечении изменяют угол падения потока на поверхность пленки, создавая структуру треков, имеющих равномерное угловое распределение в каждом из нескольких множеств плоскостей, отличающихся плоскостным углом к поверхности пленки.

Известен способ изготовления трековой мембраны (патент РФ № 2056917, B01D 71/48, 27.03.1996), где исходную полиэтилентерефталатную пленку облучают высокоэнергетическими ионами тяжелых металлов. Проводят сенсibilизацию треков ультрафиолетовым светом. Затем осуществляют травление их раствором неорганического реагента одновременно с воздействием на пленку ультразвуковых колебаний при 60-90°C в две стадии. Сначала получают каналы размером 30-50% от требуемого диаметра пор, удаляют продукты травления из каналов пор воздействием деионизованной воды, а затем осуществляют радиальное травление внутренней поверхности каналов до требуемого диаметра пор мембраны (либо 0,70-0,71 мкм, либо 0,20-0,21 мкм). Перед сушкой мембраны осуществляют ее стерилизацию анолитом воды с водородным показателем менее 5.

Известен способ изготовления трековой мембраны для сорбции белков и ферментов (патент РФ 2325944, кл. B01D 61/00, 10.06.2008), который включает облучение полимерной пленки ускоренными заряженными частицами, ее сенсibilизацию излучением в ультрафиолетовом диапазоне, обработку облученной пленки травящим щелочным реагентом, введение нейтрального электролита в концентрации 0,1-3 моль/л. После чего производят последовательную обработку раствором полиэтиленimina и раствором полимера.

Известен, например, способ изготовления анизотропной трековой мембраны, обладающей высокой производительностью при сохранении необходимой селективности и механической прочности (патент РФ № 1809777, кл. B01D 67/00, 15.04.1993). Способ, по которому полимерную пленку облучают ускоренными ионами, затем сенсibilизируют облучением светом в ультрафиолетовом диапазоне, травят в растворе щелочи, нейтрализуют, промывают и сушат. Перед нейтрализацией, сушкой и промывкой полимерную пленку обезвоживают, нейтрализацию остатков реагента ведут кислым анолитом воды с $pH < 4$, а промывку пленки и треков осуществляют деионизованной водой с одновременным воздействием ультразвуковых колебаний.

Известен способ получения микропористой трековой мембраны, включающий двойное облучение исходной пленки тяжелыми ионами с последующей обработкой пленки травящим реагентом после каждого облучения (патент США № 4832997, НКИ 428/131, 23.05.1989). На первом этапе пленку облучают через трафарет (маску) дозой облучения (флюенс $\sim 10^{11}$ см⁻²), достаточной лишь для частичного проникновения ионов в мембрану. На втором этапе пленку облучают как обычную изотропную мембрану. Затем пленку сенсibilизируют воздействием света в ультрафиолетовом диапазоне и обрабатывают 20%-ным водным раствором щелочи, используемым в качестве травящего реагента. В результате получают прочную микрофильтрационную мембрану с малым сопротивлением потокам жидкости и газа.

Наиболее близким техническим решением для предлагаемого изобретения является способ получе-

ния трековых мембран с коническими порами (патент США № 3770532, НКИ 156/7, 06.11.1973). Способ включает облучение полимерной пленки заряженными частицами с получением прямых цилиндрических треков, обработку пленки травящим и нейтрализующим реагентами. Причем одновременно приводят в контакт одну поверхность облученной пленки с травящим реагентом, а вторую поверхность - с нейтрализующим реагентом. Процесс травления прекращается в результате соприкосновения травящего и нейтрализующего реагентов между собой. К недостаткам описанного способа относятся необходимость дополнительной аппаратуры для изолированного приведения в контакт двух поверхностей облученной пленки с реагентами, постоянная корректировка концентрации травящего реагента, которая снижает эффективность технологии. Способ имеет следующие принципиальные ограничения. Под действием нейтрализующего реагента (например, HCl) структура латентных треков видоизменяется, что приводит к значительной гетерогенности в размере пор и вследствие этого к снижению селективности трековой мембраны. Кроме того, возникает проблема расширения пор с меньшим диаметром до необходимого размера, что требует дополнительного травления, что еще больше усложняет процесс изготовления мембраны.

Известен способ получения трековых мембран, включающий формирование пучка ионов и облучение полимерных пленок на ускорителе (патент RU 2169038, кл. B01D 67/00, 20.06.2001). Недостатком известного способа является низкое качество получаемых мембран, обусловленное неконтролируемым изменением тока пучка в ускорителе.

Известен (патент РФ № 2426587, кл. B01D 67/00, 20.08.2011) способ изготовления трековых мембран на циклотронных ускорительных комплексах, который включает формирование пучка ионов и облучение полимерных пленок на ускорителе. Ток пучка в ускорителе измеряют с помощью профилометра. По полученным данным корректируют подачу напряжения на электроды формирователя пучка для стабилизации тока.

Представленные выше мембраны применяются в процессах ультра- и микрофльтрации. Заявка 2013145560 на патент на изобретение в РФ ("Извлечение обратимо растворимого растворенного вещества для прямоосмотической водоочистки", <http://www.findpatent.ru/patent/255/2556662.html>) подтверждает приоритет предварительной заявки на патент США № 61/517687, озаглавленной "Регенерация обратимо растворимых растворенных веществ для прямоосмотической водоочистки", зарегистрированной 25 апреля 2011 г., и предварительной заявки на патент США № 61/572394, озаглавленной "Регенерация обратимо растворимого растворенного вещества для прямоосмотической водоочистки", зарегистрированной 15 июля 2011 г. Хотя изобретение относится к прямому осмотическому обессоливанию, в нем описан лишь способ получения обратимо растворимого растворенного вещества.

Современные мембраны прямого осмоса демонстрируют слабый поток воды. На данный момент есть всего лишь несколько видов коммерческих доступных мембран прямого осмоса. Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в изготовлении и использовании асимметричных трековых мембран в процессе прямого осмоса, возможности строгого удаления загрязнителей определенного размера за счет высокоомогенных пор, постоянной воспроизводимости мембранных характеристик при их производстве, увеличении срока жизни мембран за счет повышения гидрофильности мембраны и достижения достойного уровня удаления загрязнителей. Указанный результат достигается тем, что по сравнению с известными способами получения трековых мембран в изобретении будет применен метод трекового травления с получением слоев с различным диаметром цилиндрических пор на входе и выходе, а именно 2.4 мкм с одной стороны и 72 нм с другой стороны.

Способ осуществляют следующим образом: мембраны прямого осмоса состоят из двух матриц - плотной активной и пористой поддерживающей стороны. На первой стадии полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка облучается ионами $^{84}\text{Kr}^{+12}$ с энергией 1.0 МэВ/нуклон и флюенсом $1.0\text{E}+06$ пор/см². После облучения (вторая стадия) пленка подвергается химической обработке методом двухстороннего травления. В качестве раствора используется гидроксид натрия с концентрацией 2,2 М при температуре $85\pm 1^\circ\text{C}$. Третья стадия заключается в повторном облучении ПЭТФ пленки с необлученной стороны. Облучение производится пучком ускоренных ионов $^{40}\text{Ar}^{7+}$ с энергией 1,14 МэВ/нуклон и использованием маски на основе алюминиевой фольги толщиной 9 мкм. Полная энергия ионов аргона после прохождения фольги составляет 4,48 МэВ. Флюенс с обратной стороны пленки составляет $1.0\text{E}+10$ пор/см². На четвертой стадии происходит двухстороннее травление в 5 М растворе NaOH при температуре 60°C в течение 1 мин.

Изобретение позволяет снизить затраты на энергию и расходные материалы, увеличить срок эксплуатации мембран, обеспечить достойную степень очистки воды, что снижает экологическую опасность сточных вод и демонстрирует эффективные возможности данной технологии. Таким образом, предлагаемый способ позволяет удешевить и упростить процесс очистки сточных вод и повысить степень ее очистки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения асимметричных трековых мембран прямого осмоса с извилистостью, равной единице, и высокой гидрофильностью, таких, что диаметр пор составляет 2.4 мкм с одной стороны и 72 нм с другой стороны, включающий последовательность стадий

облучение полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки ионами $^{84}\text{Kr}^{+12}$ с энергией 1 МэВ и флюенсом 10^6 см^{-2} ,

травление указанной пленки методом двухстороннего травления с использованием в качестве раствора гидроксида натрия с концентрацией 2.2 М при температуре $85 \pm 1^\circ\text{C}$,

облучение указанной ПЭТФ пленки с использованием маски на основе алюминиевой фольги толщиной 9 мкм с необлученной стороны пучком ионов $^{40}\text{Ar}^{+7}$ с энергией 1.14 МэВ и флюенсом 10^{10} см^{-2} ,

двухстороннее травление указанной пленки в 5 М растворе NaOH при температуре 60°C в течение 1 мин.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
