

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 61/14

C08G 73/00

C08G 73/02

D21H 21/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00808423.8

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1200760C

[22] 申请日 2000.5.9 [21] 申请号 00808423.8

[30] 优先权

[32] 1999.5.10 [33] DE [31] 19921507.3

[86] 国际申请 PCT/EP2000/004140 2000.5.9

[87] 国际公布 WO2000/067884 德 2000.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.3

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 U·斯图尔勒 H·沃斯

J·波恩巴克 J·德克

R·戴利克-波恩辛格 K·洛伦兹

H·梅克斯纳 M·鲁本阿克

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

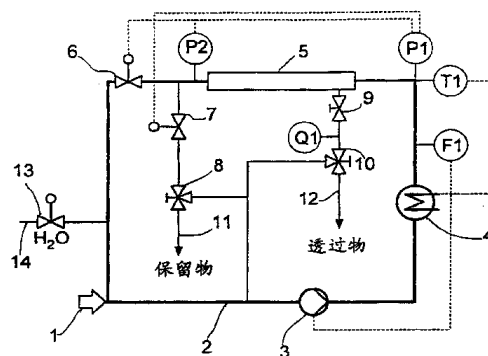
代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称 水溶性或可用水分散的含氨基聚合物的分离工艺

[57] 摘要

具有宽的摩尔质量分布的水溶性或可用水分散的含氨基合成聚合物通过超滤进行分离的工艺，其中将待分离的聚合物溶液或分散液连续加入到具有至少一个超滤单元的超滤循环中，并且连续地释放出具有窄的摩尔质量分布的保留物与透过物，以这种方式超滤循环基本上处于稳定的状态，通过此工艺得到的聚合物及其用途。



ISSN 1008-4274

1. 通过超滤将水溶性或可用水分散的合成含氨基聚合物进行分离的工艺, 其中工艺包括以下步骤:

- a) 将聚合物溶液或分散液连续地通入一个超滤单元, 与从步骤 d) 返回的保留物和, 如果需要, 基本无聚合物的水性介质进行混合,
- b) 在超滤单元中将聚合物溶液或分散液分离成透过物和保留物,
- c) 从工艺中排出透过物,
- d) 从工艺中排出一些保留物; 将剩余的保留物返回到步骤 a) 中,
- e) 将在步骤 d) 中排出的保留物的那部分通入至少一个另外的超滤单元并按由步骤 a) 到 d) 组成的工艺进行处理。

2. 如权利要求 1 中所述的工艺, 其中包括一个上游的启动相, 其包括以下步骤:

- a) 将聚合物溶液或分散液连续地通入一个超滤单元,
- b) 在超滤单元中将聚合物溶液或分散液分离成透过物和保留物,
- c) 从工艺中排出透过物,
- c) 将所有的保留物与在步骤 a) 中的聚合物溶液或分散液及, 如果需要, 基本无聚合物的介质进行混合并将混合物通入超滤单元直到在保留物中达到所需的分离程度。

3. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中聚合物溶液或分散具有聚合物含量为 3 到 30% 重量的水性介质。

4. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中排出具有聚合物含量大于 5% 重量的保留物。

5. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中所用聚合物的 20 到 90% 重量被分离出作为透过物。

6. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中超滤通过具有以摩尔质量至少为 1000 到 500,000 的聚合物为分离点的膜进行, 或通过具有孔径为 0.01 到 10 微米的膜进行。

7. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中膜可以管状, 中空纤维, 平面设备, 中空纤维组件, 垫层组件或螺旋线圈组件的形式被采用。

8. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中超滤在入口压力为 1 到 20 巴下进行。

9. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中超滤在透过膜压力为 0.5 到 10 巴下进行。

10. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中超滤在流入速率为 0.01 到 10 米/秒的条件下进行。

11. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中, 在最后一级采用具有更大直径或更大通道宽度的超滤单元。

12. 如权利要求 1 或 2 中所述的工艺, 其中含氨基聚合物是从聚亚烷基多胺, 聚酰氨基胺, 聚亚烷基二醇多胺, 与乙烯亚胺接枝然后与至少双官能团交联剂反应的聚酰氨基胺, 及其混合物及共聚物中选取。

水溶性或可用水分散的 含氨基聚合物的分离工艺

本发明涉及具有宽的摩尔质量分布的水溶性或可用水分散的含氨基聚合物通过超滤进行分离的工艺，以及保留物中所含聚合物的用途。

水溶性的含氨基聚合物长期以来已被用作造纸中的助留剂，助滤剂及固定组合物，作为采用烷基二烯酮给纸上浆的促进剂，作为污水中泥浆的絮凝剂，作为生产层状薄膜的增粘剂，作为美发和护肤品的添加剂以及作为固定阴离子活性成分的组合物。

通常，这种含氨基聚合物为含氨基结构单元的加合物和/或缩合物，例如烷撑亚胺，二胺及寡胺，其可能是已与羧酸，羧酸衍生物，聚醚，聚酯和/或交联剂反应，参照例如 DE-B-1 771 814，US-A-2 182 306，US-A-3 203 910，US-A-4 144 123，EP-A-0 411 400，DE-A-2 162 567，US-A-4 066 494，DE-A-2 916 356，WO-A-94/12560，WO-A-94/14873 以及 Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4099-4111 (1984)。

WO 97/25367 描述了制备水溶性，含氨基缩合物及加合物的方法，该方法是通过隔膜将缩合物或加合物的水溶液进行超滤，所含的 5 到 95%重量的缩合物或加合物作为透过物被分离出来。通过这种方法得到的含氨基缩合物及加合物具有相对窄的摩尔质量分布以及作为造纸中的助留剂，助滤剂及固定组合物的很好的性能特征。这些方法的缺陷在于所得的含氨基加合物及缩合物具有高达 850 毫帕秒 (mPas) 的很高的布洛克菲尔德粘度，基于浓度大约为 15%重量的聚合物溶液，这对于超滤方法具有不利的影响。

EP-B-0 442 866 描述了通过超滤分离并重复使用脲/甲醛，蜜胺/甲醛及聚酰氨基胺/表氯醇树脂的方法。此方法意在制备具有高分子量的聚合物，并且降低污染物的浓度，如甲醛。如果需要，在被循环聚

合物制备之前，可处理所分离出的透过物。同时也描述了该方法所需的设备，其中包括聚合反应器，超滤单元及透过物装置。所述的超滤为分批的工艺，从储存容器中取出一些聚合物溶液，进行超滤，然后循环到容器中，并且重复此方法直到污染物含量处理降低到所需的程度，或者直至达到聚合物所需的浓度。仅指出了连续工艺的可能性，并没有给出更多的信息。

聚合物的超滤的分批工艺其缺陷在于，为达到有效的分离，保留物不得被反复地循环到产物罐中直至达到所需的浓度。在有效的分离后，必须清空产物罐并填入新的原料，且必须开始超滤并再次运转。这样导致在填入及清空期间的停工期，并从过滤到过滤使得产品的质量发生了波动。为避免在填入及清空期间的停工期，可通过两个产物罐的方法循环地操作分批的装置，例如当从一个罐中进行超滤时，另一个罐可被清空并再次填入。然而，循环操作的附加设备需占大量的空间并且昂贵。为保证分离产物的质量均一，在分批操作的情况下，过滤器单元应必须进行清洁和/或维护，例如通常在每批后。另一个缺陷在于超滤末期粘度和压力升高大，这是由保留物浓度升高引起的，并且需要有效的转移装置及抗压设备。而且，在高粘度情况下，或者必需提高透过膜的压力，或者减少进料量。二者对分离效率的影响都是不利的。

在 Milk Science International 36(11)1981 中，J. Hiddink, R. De Boer 与 P.F.C. Nooy 报告了关于乳清在超滤中透过膜流量的研究。研究了加热预处理，pH，盐含量及所用膜的类型的影响。研究中采用了分批及连续的超滤设备，并且发现结果与连续及分批工艺无关。

本发明的目的是提供至少部分水溶性的含氨基合成聚合物的分离工艺，其在实际应用中简便易行并可得到具有低粘度且具有至少可比的性能特征的含氨基聚合物，例如在造纸中的一种优良的排水及保留行为。

按照本发明，我们已经发现本目的可通过具有宽的摩尔质量分布的水溶性或可用水分散的含氨基合成聚合物采用超滤进行分离的工艺

来实现，其中将待分离的聚合物溶液或分散液连续加入到具有至少一个超滤单元的至少一个超滤循环中，并且连续地释放出具有窄的摩尔质量分布的保留物与透过物，以这种方式超滤循环基本上处于稳定的状态。

我们已惊奇地发现，通过此工艺得到的含氨基聚合物因其更低的粘度而具有很好的性能特征。虽然在分批工艺中高浓度下的聚合物透过膜的流量降低，但在连续工艺中，在将要达到更高浓度的过程中，可惊奇地观察到更高的聚合物透过膜的流量。因此，在新工艺中，如果工序在高浓度下进行，与分批工艺相比，可基本上降低与膜面积及传输相关的需要，虽然最终聚合物的浓度是恒定的。这使得节约过滤用水成为可能，并可得到更高浓度的透过物。由此，可基本上降低透过物的任何所需的再浓缩的费用。

图的简要描述

图 1 表示了适于新工艺的一级超滤装置。

图 2 表示了适于新工艺的四级超滤装置，并且其中 I 到 IV 级被连接成系列。

在新工艺中，将在水性介质中的聚合物加入到超滤器中，优选为一种水溶液或水分散液，并且将含有聚合物的水性介质分离成保留物与透过物。通常，达到了所用的合成含氨基聚合物的分离，即，分离成不同的部分或级分，其中在聚合物浓度，聚合物组成和/或分子量分布方面有所区别。

下面将参考一种聚合物水溶液对新工艺进行更详细的解释。所有的叙述可相应地用于聚合物的水分散液。

超滤通常为一种膜分离方法或膜过滤方法，该方法优选适于所溶解的或所分散物质的依赖于摩尔质量的分离。膜过滤方法还包括微量过滤法，毫微量过滤法及反向渗透法。这些方法基本上在分离点有所区别，其可基本依赖于所用膜的类型及孔隙率。超滤及微量过滤在本发明的上下文中联合定义为术语超滤，特别适于在新工艺中分离合成的含氨基聚合物。反向渗透及毫微量过滤优选适于在新工艺中收集所

得的透过物的处理，例如通过浓缩。

所有商业可得的膜可用于超滤，该膜以例如 1000 到 1 千万，优选 1000 到 500,000 的摩尔质量为聚合物的分离点。特别优选采用具有以 3000 到 300,000 的摩尔质量为分离点的膜。在每种情况下，所用膜的分离点可适合水溶性的或可用水分散的含氨基聚合物的分子量分布，其为了简化的目的以下也称为水溶性聚合物，含氨基聚合物或聚合物，以便 5 到 95%，优选 20 到 90%重量的所用聚合物可被分离出来。在超滤中，摩尔质量低于分离点的聚合物的低分子量部分作为透过物被分离出来。聚合物的高分子量部分保留在保留物中。在本发明的上下文中，超滤也包括，如上所述，通过膜的微量过滤，所用的膜具有平均孔径为 0.01 到 10 微米，优选 0.05 到 1 微米，特别为 0.1 到 0.5 微米。通过以透过物分离出低分子量部分，在保留物中得到含氨基聚合物，其中与所用的聚合物在超滤之前相比，聚合物粒子中具有更高摩尔质量的部分增加。通常，通过这种工艺可得到具有窄的摩尔质量分布的聚合物。

所用的膜可为例如以管状及中空纤维，平面设备，中空纤维组件或螺旋线圈（Spiral-Wickel）组件的形式。直径或通道宽度通常为 0.5 到 25 毫米。在管状或中空纤维的情况下，0.5 到 2.5 毫米的直径是特别适合的。在基于平面膜的过滤器器的情况下，例如平面设备或螺旋线圈组件，通道宽度为 1 到 5 毫米是特别适合的。用于膜的适合的材料为，例如，循环的纤维素，醋酸纤维素，纤维素三乙酸酯，聚酰胺，聚丙烯腈，丙烯腈共聚物，聚砜，聚醚砜，氯乙烯的共聚物，聚酰亚胺，聚偏二氯乙烯，聚四氟乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，乙烯与醋酸乙烯酯的水解共聚物，其中醋酸乙烯酯基团的水解程度至少为 50%，聚碳酸酯，通过乙烯的高压聚合制备的聚乙烯，及 HDPE（很高密度聚乙烯），聚丙烯，碳，矿物或陶瓷膜及特别的力学稳定的膜，例如金属膜，象任选可与第二种膜结合的不锈钢膜。第二种膜可由氧化钛或氧化锆或上述有机材料的一种组成，例如聚砜。优选采用基于聚砜的膜。因此，例如 Munir Cheryan 在 *Ultrafiltration Handbook*, Technomic

Publishing Company, Inc., 1986 中提供了关于超滤及适合膜的总结。

很多公司提供了适于超滤的膜, 参照 Katalog Internationales Treffen für chemische Technik und BiotechnologieACHEMA 94, Frankfurt am Main.

一个超滤单元通常由一个或多个串联和/或并联的组件组成, 该组件包含膜装置。当为增加超滤用膜的表面积而将膜结合成更大的结构时可采用术语组件。特别是, 将以管状或中空纤维形式的膜结合得到组件, 例如以中空纤维组件或螺旋线圈组件的形式。一个超滤循环可具有一个或多个串联和/或并联的超滤单元(具有至少一个超滤单元的一个超滤循环下面也叫超滤级)。通常, 一个超滤循环有至少一种传递装置, 例如泵。在新工艺中, 也可采用多个前后连接的超滤循环。通常为 2 到 10 个, 特别为 2 到 6 个。在每个超滤循环中优选设置一个超滤单元。多级装置的超滤单元优选具有分离点基本相同的膜。然而, 本发明没有另外的限制。

如果需要, 多级装置的每一个超滤循环可具有其自身的压力和/或流量控制。而且, 每一个超滤循环可具有用于基本无聚合物的水性介质的可控的进料, 该进料可优选用于新工艺中的浓度, 粘度, 生产量和/或压力的调节。这种可控进料所用的参数可作为特别的工艺参数, 例如浓度, 粘度, 传导率, 压力, 流速和/或生产量。在所有级的进料中可优选实现水性介质的可控进料。在本工艺的更加优选的实施方案中, 多个超滤级中的第一个和/或最后一个没有这样的可控进料。进料可便利地在管线中进行, 通过其将聚合物溶液加入到循环中。

在大气压或在压力控制下, 通过在超滤单元的入口或出口处的阀门可实现多级超滤工艺的超滤级的连接或对接。级的连接优选在大气压下进行, 即将一个超滤级的保留物作为下一个超滤级的进料。

超滤单元入口的压力优选升至 1 到 20, 优选为 1.5 到 10, 特别优选为 2 到 5 巴, 如约 3 或约 4 巴(入口压力)。

在超滤单元中优选设定透过膜压力为 0.5 到 10, 优选为 1 到 7.5, 特别优选为 1.5 到 5 巴。

正如所述, 一个超滤单元可由 1, 2, 3 或多个超滤组件组成。在平行连接组件的情况下, 入口压力与相应组件的入口压力的平均值相等。如果多个组件前后连接即串联, 组件入口压力常常为流动方向上的第一个组件的入口压力。在多级超滤中, 于最后一级优选采用具有更大直径或更大通道宽度的单元。例如, 可因此保持相当的流量, 甚至在一定压力下最后一级中含聚合物介质的粘度与进行阶段相比有所升高的情况下, 或者在相当压力下含聚合物介质的粘度恒定的情况下可因此达到更高的流量。例如, 1.5 到 3 倍直径或 1.5 到 3 倍通道宽度是适合的。

在此工艺的上下文中, 稳定的状态被理解为至少聚合物的进料及保留物出料是连续进行, 例如基本恒定为时间的函数。在含有含氨基聚合物的水性介质中的新工艺的任何一点, 基本上用于工艺的其它工艺参数也基本优选恒定为时间的函数。在新工艺中基本的工艺参数特别是压力, 温度, 聚合物浓度及摩尔质量分布。

在本发明的上下文中, 稳定的状态不能被理解为在整个工艺期间或在整个超滤装置中相应的工艺参数必须是恒定的。例如, 水性介质中的压力通常在贯穿装置的所有的点不相等, 而在将水性介质传输通过设备的传输装置中或之后通常比例如在一个超滤单元的出口处更高。然而, 入口压力(在超滤单元或多个单元中)在新工艺过程中如超滤单元或多个单元的出口压力一样基本上恒定。这意味着在一个位置工艺参数的每一个数值可与另一个位置的数值不同, 但长时期的考查一个位置的数值基本上是恒定的, 即基本恒定为时间的函数。在那些体系中, 其中原料被连续地加入且产物或多种产物被连续地转移, 可采用术语流动平衡或流动平衡状态替代术语稳定状态。

通常具有宽的摩尔质量分布的水溶性或可用水分散的含氨基聚合物可通过新工艺被分成具有窄的分布及高分子量部分的聚合物和具有低分子量部分的聚合物。含氨基聚合物是已知的。它们在例如上面引用的现有技术中有所描述。那些公开物中所述的在这里可结合成整体共同作为参考。

它们为, 例如,

a) 亚烷基二胺或聚亚烷基多胺与含有至少两个官能团的交联剂的反应产物, 该反应产物在例如 W0 97/25367 中有所描述。由此得到的聚乙烯亚胺通常具有宽的摩尔质量分布且平均摩尔质量 M_n 为, 例如, 120 到 $2 \cdot 10^6$, 优选为 430 到 $1 \cdot 10^6$ 。此基团包括聚酰氨基胺, 其可与乙烯亚胺接枝并与聚乙二醇的二缩水甘油醚交联, 这在所举的 US-A 4 144 123 中有所描述。

b) 通过聚亚烷基多胺, 聚酰氨基胺, 与乙烯亚胺接枝的聚酰氨基胺及所述化合物与单乙烯基不饱和羧酸, 盐, 酯, 酰胺或腈的混合物的迈克尔加成产物与至少具有双官能团交联剂反应得到的反应产物。这些反应产物在例如 W0-A-94/184743 中有所描述。除含卤素的交联剂外, 所述的无卤素交联剂一类特别适合它们的制备。

c) 在 W0-A-94/12560 中揭示的水溶性的, 交联的, 部分酰胺化的聚乙烯亚胺, 可通过以下方法获得

- 聚乙烯亚胺与一元羧酸或它们的酯或酸酐, 酰氯或酰胺形成酰胺的反应以及

- 酰胺化的聚乙烯亚胺与含有至少两个官能团的交联剂的反应。

适合的聚乙烯亚胺的平均摩尔质量 M_n 可达到 2 百万, 优选 1000 到 50,000。采用一元羧酸将聚乙烯亚胺部分酰胺化, 使得在聚乙烯亚胺中, 例如, 0.1 到 90, 优选 1 到 50% 的可酰胺化的氮原子成为酰氨基。在上面描述了含有至少两个官能双键的适合的交联剂。优选采用无卤素的交联剂。

d) 聚乙烯亚胺和季铵化的聚乙烯亚胺。例如, 乙烯亚胺的均聚物与含有, 例如, 接枝的乙烯亚胺(氮丙啶)的聚合物两者都适用于此目的。均聚物是通过例如乙烯亚胺在酸, 路易斯酸或烷基化试剂, 如氯代甲烷, 氯乙烷, 氯丙烷, 氯乙烯, 氯仿或四氯乙烯存在下的水溶液中的聚合来制备。由此得到的聚乙烯亚胺具有宽的摩尔质量分布且平均摩尔质量 M_n 为, 例如, 129 到 $2 \cdot 10^6$, 优选为 430 到 $1 \cdot 10^6$ 。

如果需要, 聚乙烯亚胺和季铵化的聚乙烯亚胺可与含有 至少两

个官能团的交联剂反应（见上）。聚乙烯亚胺的季铵化反应可通过，例如，卤代烷，如氯代甲烷，氯乙烷，氯己烷，氯代甲苯或月桂基氯，以及通过，例如，硫酸二甲酯来实现。更适合的含氨基聚合物其质量可通过超滤来提高，该聚合物为通过斯特雷克尔反应改性的聚乙烯亚胺，例如聚乙烯亚胺与甲醛以及氯化钠的反应产物同时所得腈水解得到相应的羧酸。如果需要，这些产物可与含有至少两个官能团的交联剂反应（见上）。

磷酸甲基化的聚乙烯亚胺与烷氧基化的聚乙烯亚胺也是适合的，其可通过，例如，聚乙烯亚胺与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应来获得，且在 WO 97/25367 中有所描述。如果需要，磷酸甲基化的聚乙烯亚胺与烷氧基化的聚乙烯亚胺可与含有至少两个官能团的交联剂反应（见上）。

含氨基聚合物优选从聚亚烷基亚胺，聚亚烷基多胺，聚酰氨基胺，聚亚烷基二醇多胺，与乙烯亚胺接枝然后与至少双官能团交联剂反应的聚酰氨基胺，及其混合物及共聚物中选取。优选聚亚烷基亚胺，特别是聚乙烯亚胺，以及它们的衍生物。特别优选与乙烯亚胺接枝的，并且随后与至少双官能团交联剂反应的聚酰氨基胺。

上述的含氨基聚合物特别是从 DE-B-24 34 816，DE-A-196 21 300 及 WO 97/25367 中所述的聚合物中选取。这些公开物在这里可结合成整体共同作为参考。

在新工艺的一个优选的实施方案中，可采用通过 C_2-C_{12} -二羧酸，特别是己二酸，与聚（亚烷基二胺），特别是二乙烯三胺，三乙烯四胺及四乙烯五胺，或单-，双-，三-或四（氨基丙基）乙烯二胺或其混合物缩合，在缩合中所得的聚酰氨基胺与乙烯亚胺接枝并随后交联而获得的聚合物。接枝优选在一定量的乙烯亚胺下进行以便聚酰氨基胺中每单位含氨基团包含 2 到 50，优选 5 到 10 个乙烯亚胺单元。接枝的聚酰氨基胺通过与无卤素，至少双官能团的交联剂的反应来交联，优选聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚。特别优选具有分子量为 400 到 5000，特别为 500 到 3000，如约 600 或约 2000 的聚乙二醇的二缩水

甘油醚。

具有宽的摩尔质量分布的水溶性含氨基合成聚合物的超滤优选通过以下程序进行，其中将具有聚合物含量为 3 到 30，优选 4 到 15%重量的水性介质连续加入到超滤中且，在工艺末期，从超滤循环中连续放出具有聚合物含量大于 5，优选大于 7%重量的保留物。通常，从超滤循环中所放出的保留物中聚合物含量小于 50，特别是小于 30，特别优选小于 20%重量。含氨基聚合物的超滤优选以这种方式进行，其中 5 到 95，优选 20 到 90%重量的所用的聚合物作为透过物被分离出来，并且如果需要，具有更高平均摩尔质量的聚合物从保留物中分离出来。在优选的实施方案中，作为透过物被分离出的低分子量聚合物的数量为 30 到 70%重量。

在超滤的情况下，聚合物水溶液的温度通常为 0 到 100℃，但也可大于 100℃，特别是如果超滤在施压下进行。超滤优选在 40 到 90℃下进行，特别优选 50 到 70℃。超滤通常在保留物一侧为超过大气压的条件下进行，例如为 0.5 到 50，优选为 1 到 30 巴。

在超滤中，含氨基聚合物水溶液的 pH 例如通常为 2 到 14，优选 4 到 13，特别为 7 到 12。

新工艺在采用超滤装置的条件下进行，该装置具有至少一个进料口，用于待过滤的含有含氨基聚合物的水性介质的进料（聚合物进料口），至少一个超滤循环，其具有至少一个超滤单元，透过物的出料装置，保留物的出料装置以及，如果需要，传输装置及无聚合物水性介质的进料口（介质进料口）。

为启动装置，通过聚合物进料口将原料（即未过滤的含聚合物的水性介质）加入超滤循环，水性含聚合物的介质被循环。通过超滤单元时，水性含聚合物介质被分成透过物和保留物。保留物保持在循环中而透过物从循环中被连续排放出来。由于透过物的连续排放而引起的水性介质的消耗可通过原料及如果需要，基本无聚合物的水性介质的恒定进料来补偿。如果需要，通过薄膜蒸发的方法，从聚合物分离的透过物部分的浓缩得到的馏分或通过反向渗透的方法得到的透过物

可被用作超滤中的水性介质。水性含聚合物介质被循环直至达到所需的过滤程度。因此，在启动期间，新工艺类似现有技术中的工艺。在新工艺中一旦达到所需的过滤程度，具有所需的过滤程度的保留物被连续地取出，原料及，如果需要，基本无聚合物的水性介质，例如，从薄膜蒸发出的馏分或优选反向渗透的透过物以一定的数量恒定地被加入，使得过滤程度及保留物的排出维持恒定，即工艺现在呈稳定态。在稳定态中，循环中的含聚合物的水性介质基本上具有所需的过滤程度和/或所需的浓度，即它表现出一种恒定的状态，相应于现有技术中分批工艺的最终状态。

可通过不同的工艺参数，如聚合物浓度，粘度，传导率，生产量，压力，特别是（若干）超滤单元的入口压力，流速，特别是进料流速及流量的方法控制保留物的连续排出，即从超滤循环中每单位时间连续排出的保留物的数量。

优选通过超滤单元的入口压力的方法和/或通过聚合物浓度的方法，例如以所得保留物的在线固体测定的形式，换句话说是通过测定聚合物的浓度及所加入聚合物（原料）的流量与从工艺中排出的保留物的流量的方法来控制排出。在第一个变体的情况下通常可采用术语控制压力或粘度的排出，在第二个变体的情况下可采用术语控制分离程度的排出。

通常，在新工艺中所用的水溶性的，含氨基的聚合物具有宽的摩尔质量分布 M_w/M_n ，优选 M_w/M_n 大于 100，特别为大于 200，特别优选 300 到 1000。例如，与乙烯亚胺接枝的交联的聚酰氨基胺可具有摩尔质量分布 M_w/M_n 约为 400。摩尔质量分布是通过凝胶渗透色谱法测定的，基于支链淀粉为标准，采用水作为淋洗剂。新工艺优选具有布洛克菲尔德粘度（见下）为 10 到 1000 毫帕秒的聚合物起始溶液或分散液。按照本发明制备的保留物具有，例如粘度为 20 到 2500，优选为 50 到 800，特别优选为 80 到 300 毫帕秒（在布洛克菲尔德粘度计中 20℃ 下 pH 为 10 的 10% 重量浓度的聚合物水溶液中测定），并且具有摩尔质量分布 M_w/M_n 为例如 2 到 350，优选 10 到 300。

超滤优选以这样的方式进行，其中所加入聚合物的摩尔质量分布与通过本工艺得到的保留物的摩尔质量分布的比大于1.1，特别为大于1.2，特别优选大于1.3，如约1.5，约2或约10。

通过超滤将含氨基聚合物进行分离的新工艺优选包括以下步骤：

- a) 将聚合物溶液或分散液连续地通入一个超滤单元，
- b) 在超滤单元中将聚合物溶液或分散液分离成透过物和保留物，
- c) 从工艺中排出透过物，
- d) 从工艺中排出一些保留物；将剩余的保留物与在步骤 a) 中的聚合物溶液或分散液及，如果需要，基本无聚合物的水性介质进行混合并将混合物通入超滤单元。

如果工艺在两级中进行，其中在 d) 中排出的保留物的那部分优选通过由步骤 a) 到 d) 组成的工艺进行进一步的分离。

如果新工艺包含两个以上的级，上述的工艺步骤优选被用于更多的级。

优选的工艺包括一个上游的启动相，其包括以下步骤：

- a) 将聚合物溶液或分散液连续地通入一个超滤单元，
- b) 在超滤单元中将聚合物溶液或分散液分离成透过物和保留物，
- c) 从工艺中排出透过物，
- d) 将所有的保留物与在步骤 a) 中的聚合物溶液或分散液及，如果需要，基本无聚合物的介质进行混合并将混合物通入超滤单元直到在保留物中达到所需的分离程度。

作为分离中的透过物所分出的低分子量聚合物部分，可再循环到作为超滤中原料所用的水溶性聚合物的制备工艺中，即它们可用于合成具有宽的分布的水溶性含氨基聚合物，然后可将其再进行超滤。如果分离的透过物的浓度（含氨基聚合物的含量）低于例如为制备聚合物所需的再循环的浓度，可浓缩此透过物，例如通过蒸去水，优选通过薄膜蒸发，或通过膜过滤方法除去水，该膜优选具有比前面聚合物的分离中所用的膜小的孔径。特别适于浓缩透过物的膜过滤方法为窄的超滤法，毫微量过滤法及反向渗透法。在下面共同用术语反向渗透

法称呼所有这些方法。浓缩步骤可作为新工艺的一部分来进行，或者在单独的装置中独立进行。在两种情况下，浓缩优选在超滤循环以外进行。

在反向渗透中，优选采用具有电中性分子的分离点为 50 到 5000 道尔顿的膜。例如，具有分离点为 50 到 200 道尔顿且 NaCl 保留值为 50 到 99.9% 的膜（通常是叫作反向渗透膜），具有分离点为 150 到 2000 道尔顿且 NaCl 保留值为 0 到 60% 的膜（通常是叫作毫微量过滤膜）以及具有分离点为 1000 到 5000 道尔顿且 NaCl 保留值为 0 到 20% 的膜（通常是叫作窄的超滤膜）或它们的组合是适合的。适合的膜材料优选为上述的材料且特别为聚合物材料，例如聚酰胺，聚酰亚胺，聚砜及聚醚砜，或非聚合物材料，例如陶瓷材料，如基于 Al_2O_3 或 TiO_2 ，或炭。例如，以管状，中空纤维，中空纤维组件，平面组件或螺旋线圈组件形式的膜是适合的。适合的膜为，例如，Desal 公司的 Desal 3 与 Desal 5 以及 Osmonics 公司的 H051。在浓缩之前收集透过物，然后送到浓缩阶段。从新的连续工艺中得到的透过物的浓缩优选连续地进行。在这种情况下，可免除在收集容器中进行透过物收集的昂贵的费用，与现有技术相比可节约时间，空间和成本。一级，二级或多级的反向渗透特别适于透过物的连续浓缩。为达到此目的，将连续获得的透过物流加入到反向渗透，优选工艺压力为 10 到 120，特别为 40 到 70 巴，且工艺温度为 5 到 150℃，特别为 10 到 100℃，特别优选为 30 到 70℃。反向渗透优选在膜流速为 0.05 到 5，特别为 0.1 到 4 米/秒下进行。为了在螺旋线圈组件中进行反向渗透，膜流速为 0.1 到 1.5，特别为 0.2 到 1 米/秒已证明为有用的。通过将采用超滤的新的连续分离与采用反向渗透的透过物部分的连续浓缩相互连接的方法，与由分批超滤组成及随后的透过物的浓缩工艺相比可获得以下更多的优势。由于从新的连续超滤排出的透过物可基本上以恒定的数量，恒定的组成，恒定的聚合物浓度来获得，随后的连续反向渗透可在特别有利的条件下进行，这与例如工艺的效率 and 简单的可控性有关。而且，浓缩不需储备能力，这在分批工艺中是需要的，这是由于透过物的浓度，组成及

数量的持续的改变。

如果透过物被浓缩，例如，浓度达到 5 到 50，优选 10 到 30%重量聚合物。

在新工艺的优选的实施方案中，进行上述的连续的一级或多级超滤，且将连续得到的透过物加入到连续的浓缩装置中，特别是加到采用反向渗透的一级或多级浓缩装置中，其中将超滤中的透过物浓缩到聚合物浓度为 5 到 35，优选 10 到 30%重量。特别有利的是，按照本发明所得的浓缩物可用于制备待分离的聚合物，优选通过与乙烯亚胺接枝并随后与具有至少两个官能团的交联剂发生交联，由此获得的聚合物可进行新的连续超滤。从反向渗透获得的透过物优选被再利用作为超滤中的水性介质。

对于连续的多级超滤，已惊奇地发现，当在较高的浓度下操作，例如在四级连续超滤中，可达到分批工艺中的聚合物透过膜的流量。这样，新工艺有大量的优势超过分批工艺：

- 分离所需的水更少
- 更高的透过物浓度
- 在透过物浓缩方面更少的耗费
- 恒定的透过物输出（无高峰）

已惊奇地发现，通过新工艺获得的保留物和透过物与那些在现有技术中的分批超滤所获得的不同，甚至当在两种情况下都采用相同的超滤单元或相同的超滤膜时。在相同的聚合物浓度和相同的浓缩程度下，通过新工艺制备的保留物以相同的能力通常具有更低的粘度。

因此，本发明进一步涉及一种含氨基的合成聚合物，该聚合物以溶液的形式获得，例如以在新的超滤工艺中所得的保留物或以其浓缩物的形式，或者以从保留物中得到的聚合物固体的形式。

以保留物形式得到的聚合物优选被用作造纸中的助留剂，助滤剂，絮凝剂及固定组合物。为达到此目的，将它们以常规用量加入到造纸原料中，例如，0.01 到 1%重量。与采用分批超滤制备的相同组成的等量的含氨基聚合物相比，滞留在保留物中的水溶性含氨基缩合物和/

或加合物可获得至少相当的保留及滤水的效果。然而，令人惊奇的是，保留物的粘度相当的低。因此，保留物更加容易处理。

作为保留物所得的聚合物也很有用，与阴离子的，中性的或阳性的高分子量聚丙烯酰胺结合，可作为助留剂，助滤剂或固定组合物。在文献中揭示了相似的体系，参照 EP-A-0 223 223，EP-A-0 235 893 及 EP-A-0 335 575。

作为保留物所得的聚合物与硅胶或膨润土结合，或者另与阴离子的，中性的或阳性的高分子量聚丙烯酰胺作为第三组分一起也特别有用，可作为造纸中的助留剂，助滤剂或固定组合物。在例如 EP-A-0 223 223，EP-A-0 235 893 及 EP-A-0 335 575 中揭示了采用阳离子助剂的造纸工艺，其中不必进行特殊的后处理，例如超滤。如果采用通过新工艺获得的保留物，可达到在造纸中滤水速度及保留方面的显著的提高。

在超滤中作为保留物所得的聚合物部分也可用作污水泥浆的絮凝剂，作为生产层状薄膜的增粘剂，作为美发和护肤品中的添加剂以及作为固定阴离子活性成分的组分，例如在制药中，在农作物保护或在材料保护方面，例如，在木材的防腐中。

在超滤中获得的由具有平均摩尔质量 M_w 为例如 10^5 到 $2 \cdot 10^6$ 的聚乙烯亚胺组成的保留物优选用作生产层状薄膜的增粘剂。这种保留物可产生更强的粘合，具有高的耐老化性能。由于低分子量组分从经过超滤后的聚乙烯亚胺中被分离出来，保留物特别适用于作为生产食品包装的底漆以及作为美发和护肤品中的添加剂。

以下实施例不加限制地说明了本发明。

参考图 1 和 2 可初步解释了新的工艺。

在图 1 的一级超滤装置中，1 是指进料点及水性含聚合物介质的循环方向。超滤循环 2 是由一个循环泵 3，一个（任选的）热交换器 4 及一个超滤单元或一个膜组件 5 以及保留物出口 11 和透过物出口 12 组成。如果需要，所需的浓度，粘度和/或所需的压力可采用通过 14 加入的水性介质和阀门 13 加以调节。而且，采用辅助装置，例如节流阀 6

和 7 及旋塞 8, 9 和 10, 又及用于压力, 温度和流量的测量和控制仪表 P1, P2, T1 及 F1, 它们可控制节流阀 6 和 7, 热交换器 4 及循环泵 3。

为启动装置, 待过滤的聚合物溶液通过 1 流入循环 2。然后聚合物溶液通过超滤单元或膜组件 5 被循环, 通过阀门 6 控制透过膜的壓力。通过旋塞 10 自由地排放出透过物直至在循环中达到聚合物溶液的所需的浓度。然后通过旋塞 8 将保留物的排放设置为自由排出。此时节流阀 6 的位置被固定并且通过节流阀 7 将超滤单元 5 之前的入口压力恒定在此时出现的数值。通过这种方式, 在控制压力下将保留物排出, 且透过物自由地流出。所排出的保留物与透过物被新的未过滤的聚合物溶液所替代, 该溶液是通过循环泵 3 的吸力从 1 被吸入。

在图 2 的装置中, 4 个超滤循环 I 到 IV 被连接成系列。通过 101 加入聚合物的水溶液。每级的超滤循环 102 是由一个循环泵 103, 一个任选的热交换器 104, 一个超滤单元或一个膜组件 105 及透过物的出口 106 组成。而且, 每级具有辅助装置, 例如节流阀 107, 旋塞 108 及用于压力, 温度和流量的测量与控制仪表 P, T, F 及 FF (这些是用虚线说明)。保留物通过管线 109 从一个超滤级通入下一个超滤级并可采用通过 110 和阀门 113 加入水性介质的方法将其调节到所需的浓度, 粘度和/或所需的压力。通过出口 111 排出保留物, 并通过出口 112 排出透过物。

通过将待过滤的聚合物溶液注入装置来进行启动。然后在每级中循环, 每次通过管线 109 将 I 到 III 级的保留物的一些加入到下一级中, 直至在 IV 级中达到聚合物溶液的所需的浓度。然后在压力控制下通过出口 111 将保留物排出, 且透过物通过出口 106 和 112 自由地流出。保留物与透过物被新的聚合物溶液所替代, 该溶液是通过循环 I 中的循环泵 103 的吸力从 101 被吸入。如果需要, 可通过管线 110 及一个比例控制器 FF 将稀释用的水加入。最后一级 (级 IV) 也可作为一个纯粹的浓缩阶段来进行操作。

另外, 可采用下面的定义:

透过膜压力 = (组件入口的压力 + 组件出口的压力) / 2 - 透过物一边的压

力;

聚合物透过膜流量=聚合物的量 kg, 以固体计算, 其为每小时过滤面积为 1 平方米的透过物;

流入速率=(流入体积/时间) 每流入面积;

流入面积(在中空纤维情况下)= 中空纤维数 $\times$ (纤维的内径/2)² $\times$ π ;

质量转移=所加入的水量, 基于在开始超滤时的起始溶液的量;

在以下实施例中, 使用重量百分数, 除非另外说明。

除非在实施例中另外说明, 粘度是用布洛克菲尔德粘度计在 20℃, 浓度为重量的 10%且 pH 为 10 下测定的。

在其中描述了超滤的实施例中, 采用了 A/G-Technology Corp., Needham, MA, USA 的中空纤维芯, 其中的一些连接成系列; 所述芯的实例为那些 UFP-100-E-4A 型(过滤面积 0.042 平方米; 中空纤维直径 1 毫米; 长度 36 厘米), UFP-500-E-6A 型和 UFP-500-H-6E 型(相应的过滤面积为 0.56 平方米和 0.44 平方米; 相应的中空纤维直径为 1 毫米和 2 毫米), UFP-500-E-85 型(过滤面积 8.8 平方米; 中空纤维直径 1 毫米), UFP-500-152M 型(总过滤面积 18.8 平方米; 中空纤维直径 1 毫米)。除非明确的另行说明, 总的中空纤维长度为 127 厘米。

I. 聚合物的制备

I a. 聚合物 1

根据 DE-B-24 34 816 中实施例 3 所述的方法, 聚酰氨基胺是通过己二酸与二乙烯三胺的缩合制备的, 然后在水溶液中与一定数量的乙烯亚胺接枝, 使得聚酰氨基胺中每个基本含氮基团含有 6.7 个接枝的乙烯亚胺单元。10%浓度的这种聚合物(聚合物 1a)水溶液具有粘度为 22 毫帕秒。聚合物 1a 通过与具有平均摩尔质量为 2000 的聚乙二醇的双缩水甘油醚的反应而交联, 根据 DE-B-24 34 816 中的实施例 3 的数据。可得到含有乙烯亚胺单元的聚合物(聚合物 1)且具有宽的摩尔质量分布(M_w/M_n 为 400)及粘度为 120 毫帕秒(在 10%浓度的水溶液中于 20℃及 pH 为 10 的条件下测定)。水溶液的浓度为 12.5%且

pH 为 10。

I b. 聚合物 2

聚合物 1a (与乙烯亚胺接枝的聚酰氨基胺) 通过与具有平均摩尔质量为 600 的聚乙二醇的双缩水甘油醚的反应而交联, 根据 DE-B-24 34 816 中的实施例 3 的数据。可得到含有乙烯亚胺单元的聚合物 (聚合物 2) 且具有宽的摩尔质量分布 (M_w/M_n 为 400) 及粘度为 120 毫帕秒 (在 10% 浓度的水溶液中于 20℃ 及 pH 为 10 的条件下测定)。水溶液的浓度为 12.5% 且 pH 为 10。

II. 比较实施例

比较实施例 VB1:

在稀释模式 (1a) 及浓缩模式 (1b) 中的分批超滤

开始将 3.1 千克的固含量为 12.5% 的聚合物 1 装入到一个储存容器中。聚合物以 1.0 米/秒的起始中空纤维流入速率, 经过具有过滤面积为 0.04 平方米的中空纤维组件, 通过活塞泵的方法被吸取, 中空纤维直径为 1 毫米且长度为 36.2 厘米, 并且保留物被输送回到储存容器中。通过组件出口处的阀门将实验开始时的透过膜压力调节到 2.1 巴。过滤开始后, 通过调节系的输出量将入口压力恒定在 3.4 巴。实验中的温度为 60℃。

1a. 在超滤期间, 通过计量加入更多的水到储存容器中以保持储存容器中的液位恒定, 直至达到 4 的质量转移, 例如加入 4 倍的水量, 基于开始超滤时的起始溶液的量。然后不加更多的水继续过滤, 伴随液位的降低, 保留物因此被浓缩。此实验的结果总结于表 6 中。

1b. 在超滤期间, 只有作为透过物的排出液体量的 91% 被加入的水替代, 即超滤在连续的液位降低下进行。此实验的结果总结于表 6 中。

比较实施例 VB2:

在稀释模式 (2a) 及浓缩模式 (2b) 中入口压力控制的分批超滤

开始将聚合物 2 装入到一个储存容器中并以 0.5 米/秒的恒定中空纤维流入速率, 经过中空纤维组件 (过滤面积为 0.56 平方米, 中空纤维直径为 1 毫米, 总长度为 127 厘米), 通过活塞泵的方法被吸取,

并被输送回到储存容器中。在实验期间通过组件出口处的阀门将透过膜压力调节到 2.1 巴。到实验结束，流入速率降到 0.3 米/秒，以便在组件入口的压力不超过 4 巴。实验中的温度为 65℃。

VB2a:

采用 10.3 千克固含量为 12.3%的聚合物 2。在超滤期间，通过计量加入更多的水到储存容器中以保持储存容器中的液位恒定，直至达到质量转移为 2.4。然后超滤在不加入水的条件下进行，直到在储存容器中的液位为起始液位的 47%。此实验的结果总结于表 6 中。

VB2b:

开始取出 7.74 千克固含量为 16%的聚合物 2。调节计量的水使在整个实验期间，通过超滤组件中入口压力设为 4 巴。进行超滤直到保留物的固含量为 10.5%，相应的质量转移为 1.75。此实验的结果总结于表 6 中。

比较实施例 VB3:

为达到高固含量的分批超滤

开始将 2000 千克的聚合物 2 装入到一个储存容器中并以 0.5 米/秒的恒定流入速率，经过组件通过活塞泵的方法被吸取，该组件具有中空纤维直径为 1 毫米，总长度为 127 厘米且总过滤面积为 64 平方米，然后将其输送回到储存容器中。在实验期间通过组件出口处的阀门的方法将透过膜压力调节到 2.1 巴。通过计量加入更多的水到储存容器中，保持储存容器中的液位恒定，直至达到质量转移为 2.5。然后超滤在不加入水的条件下进行，直到获得最终浓度为 14.5%的聚合物。此实验的更多的结果总结于表 6 中。

III. 按照本发明的实施例

实施例 B1:

在稀释模式 (B1a) 及浓缩模式 (B1b) 中的连续四级超滤

在实施例 B1a 和 B1b 中，为模拟连续的四级装置，采用连续的一级装置，并收集每级中所得的保留物且，在用水调节浓度后，用作下

一级的原料。

B1a:

采用固含量为 12.5% 的聚合物 2 进行连续超滤。采用系列连接并具有中空纤维尺寸为 1 毫米且过滤面积为 0.56 平方米的两套组件。单独级的数据总结列于表 1 和表 6。“PC 进料”(PC=聚合物浓度)为聚合物在一个超滤级入口的进料浓度,“PC 出料”为此超滤级出口的保留物聚合物浓度,以及“PC 透过物”为此级透过物的聚合物浓度。1 到 3 级组件入口压力设为 3.0 ± 0.1 巴。

单独级中的浓度示于表 1。

表 1:

级	水的加入 水: 聚合物溶液	PC 进料	PC 出料	PC 透过物	PTMF ¹⁾
1	1.0:1	6.2%	8.8%	3.4%	0.69
2	1.1:1	4.2%	6.9%	1.7%	0.42
3	1.2:1	3.2%	5.9%	1.0%	0.25
4	---	5.9%	10.5%	1.6%	0.15

1) 聚合物透过膜流量, 千克/平方米小时

此实验更多的结果总结于表 6。

B1b:

此实施例除了在每级中加更少的水以外,与实施例 B1a 类似地进行。1 到 3 级组件入口的压力设为 3.8 ± 0.1 巴。单独级的数据总结于表 2。

表 2:

级	水的加入 水: 聚合物溶液	PC 进料	PC 出料	PC 透过物	PTMF ¹⁾
1	0.2:1	10.6%	13.2%	6.8%	0.86
2	0.7:1	7.6%	10.8%	3.7%	0.51
3	0.8:1	6.0%	9.4%	2.2%	0.31
4	---	9.4%	10.8%	2.1%	0.19

1) 聚合物透过膜流量, 千克/平方米小时

此实验更多的结果总结于表 6。

实施例 B2:

连续二级超滤

除了在第一级中采用具有过滤面积为 0.56 平方米及中空纤维直径为 1 毫米的组件, 以及在第二级中采用具有过滤面积为 0.44 平方米及中空纤维直径为 2 毫米的组件以外, 超滤在与实施例 B1 类似的条件下进行。这里, 第一级组件入口压力设定为 4 巴, 透过膜压力为 2.1 巴且流入速率为 0.5 米/秒。通过改变起始浓度来保持压力的恒定。将在第一级所得的保留物加入到第二级, 不加入更多的水。入口压力作为设定点的值以控制保留物的排出。在这些条件下, 进行了 B2a 到 B2e 的五组实验, 所说的实验基本上在所得保留物的固含量方面有所不同。所得保留物的数据总结于表 3 和表 6。

表 3: 1 级和 2 级聚合物透过膜的流量

	1 级聚合物透过膜的流量, 千克/平方米小时	2 级聚合物透过膜的流量, 千克/平方米小时
B2a	0.47	0.16
B2b	0.42	0.12
B2c	0.40	0.12
B2d	0.35	0.11
B2e	0.31	0.07
VB3	0.20 (分批)	---

实施例 B3:

大气压下伴随压力控制的保留物排出的连续四级超滤组合

超滤在图 2 所述的设备中进行, 然而在第四级中也具有水性介质的控制的进料 (参照图 2: 110/113)。通过这些进料, 水计量加入第二, 三及四级。在每级中采用具有过滤面积为 0.56 平方米及中空纤维直径为 1 毫米的组件, 在一到第三级中组件的流入速率设定为 0.5 米/

秒。采用 9%重量浓度的聚合物 2 的溶液。基于进料（水与聚合物溶液的比）加入量在 0.53（第二级），0.62（第三级）及 0.43（第四级）。第一到第三级透过膜压力设定为 2.2 巴。在压力控制下通过最后一级的入口压力的方法控制保留物排出（4.8 巴以 0.4 米/秒的流入速率）。结果总结于 IV.，表 4 和表 6。

IV. 新的保留物及未按照本发明的保留物的性能特性

测定在比较实施例 VB3 与新的实施例 B2a 到 B2e 及 B3 中所得的保留物，考查其在造纸中作为助滤剂及助留剂的适用性，采用两种普通的模式（模式 1：纸板和衬垫用未脱墨的废纸；模式 2：改良的漂白的新闻用纸）。按照 Schopper-Riegler 测定滤水时间作为衡量滤水效率的标志。采用流出的白色的水的光学透明度作为衡量纤维，磨浆过程产生的粉状纤维以及填料减少的标志。测量是在 Lange 公司的 340 纳米光度计的辅助下进行的。下面所述的结果为这些测量的平均值。对每个普通的模式，在 4 次测量中，控制助留剂和助滤剂的浓度为 0.05% 和 0.1% 和 0.15% 和 0.2%（实施例 B2a 到 B2e 及 B3 的新的保留物，未按照本发明的实施例 VB3 的保留物）以及 0.1% 和 0.2% 和 0.3% 和 0.4%（未过滤的聚合物）。采用累积的参数，从这八组测试可计算出达到与未过滤聚合物相同性能的所用的保留物的相对数量，以固体计算对应的聚合物的量。数据和结果总结于表 4。

表 4：2 级后原料的浓度及产物的性质

	原料浓度	分离率	固体保留物	保留物粘度 ¹⁾	相对用量 ²⁾
B2a	6.3%	53%	14.2%	183 毫帕秒	53%
B2b	5.0%	55%	13.8%	190 毫帕秒	51%
B2c	4.2%	55%	13.1%	198 毫帕秒	51%
B2d	3.6%	56%	12.0%	159 毫帕秒	52%
B2e	3.1%	54%	10.2%	102 毫帕秒	50%
B3	9.0%	54%	10.5%	136 毫帕秒	53%
VB3	~ (分批)	54%	14.5%	850 毫帕秒	53%

1) 按照布洛克菲尔德测定, 20℃

2) 为达到与未过滤的起始聚合物相同性能的聚合物的量, 以固体计算; 两种普通模式的相对用量是由按照 Schopper-Riegler 测定的滤水时间与白色的水的光学透明度的平均值决定的。

V. 连续超滤与连续反向渗透的组合

在实验室仪器中采用适于装载平面膜的膜测试单元。膜面积为 80 平方厘米且保留物流动通道为 40 毫米宽 1.2 毫米高并装配有隔板。单元由此按比例减少的线圈组件。单元结合成如下的泵循环:

- 循环容器
- 高压泵
- 热交换器
- 单元
- 压力释放阀
- 循环容器

循环饱和量约为 2.5 升。

在循环中, 测定在单元前及之后的通过单元的生产量, 温度和压力。调节温度(通过热交换器的方法), 生产量(通过泵速的方法)以及单元的压力(通过压力释放阀的方法)。透过物的流量是通过称重测定的。

通过在循环容器中液位控制的方法进料溶液(从分离中的透过物)被加入到循环中, 并通过可控泵的方法将保留物从循环中转移。

向泵循环中将进料溶液添加到可控的液面并开始反向渗透。保持以下工艺参数:

- 在单元之前的压力=50 巴
- 循环温度=50℃
- 通过单元的生产量=66 升/小时
(膜流率=0.38 米/秒)

然后, 在第一相中, 浓缩到所需的最终固含量是通过减少透过物,

并将进料溶液计量加入到循环中以调节可控的液位来实现的。然后将设备转换到连续进料与出料操作，即透过物与保留物被转移且进料溶液以液位控制的方式被计量加入。调节保留物的转移以使循环中的固含量被保持在所需值。

为模拟二级进料与出料级联，第二次采用保留物作为进料溶液，如上所述。在平衡已经建立后，记录进料与出料操作的所有测试数据。

以不同的膜得到的测试数据示于表 5:

表 5: 通过膜的方法连续将透过物浓缩的结果

膜	级	起始条件		进料与出料数据					
		进料浓度 [%]	在进料浓度下的透过 物流量 [千克/平方米小时]	质量流速 [千克/小时]			浓 度 [%]		透过物流量 [千克/平方 米小时]
				进 料	保 留 物	透 过 物	保 留 物	透 过 物	
Desal 5DK	1	4.2	119	0.254	0.052	0.202	20.2	0.078	25.2
Desal 5DK	1	3.9	122	0.173	0.028	0.145	23.6	0.085	18.1
Desal 5DK	1	4.2	115	0.897	0.366	0.531	10.2	0.061	66.4
	2	10.2	66.4	0.396	0.198	0.198	20.4	0.077	24.8
Desal G 10	1	3.8	73	0.201	0.039	0.162	19.3	0.099	20.2
Osmonics H051	1	4.0	139	0.363	0.080	0.283	16.8	0.419	35.4

NF 膜= Desal 5DK (聚酰胺) , UF 膜= Desal G 10 (聚酰胺) , Osmonics H051 (聚砜)

表 6: 聚合物分离的结果 (超滤)

	膜组件				聚合物含量		PTMF ²⁾ [千克/平方 米小时]	MT ⁴⁾	分离率 [%]	模式 ³⁾	温度 [°C]
	级数	Φ ¹⁾ [毫米]	面积 [平方米]	长度 [厘米]	原料 [%]	保留物 [%]					
VB1a	1	1	0.042	36.2	12.5	10.2	0.50	4.0	53	dil.	60
VB1b	1	1	0.042	36.2	12.5	8.7	0.35	4.0	56	conc.	60
VB2a	1	1	0.56	127	12.3	9.7	0.53	2.5	60	dil.	65
VB2b	1	1	0.56	127	16	10.5	0.48	1.5	56	conc.	65
VB3	1	1	64.0	127	12.5	14.5	0.20	2.3	54	dil.	65
B1a	4	1	0.56(×4)	127	6.2	10.5	0.34	3.4	58	cont. dil.	65
B1b	4	1	0.56(×4)	127	10.6	10.8	0.47	1.2	54	cont. conc.	65
B2a	2	1和2	0.56和0.44	127	6.3	14.2	0.32	1.0	53	cont.	65
B2b	2	1和2	0.56和0.44	127	5.0	13.8	0.27	1.5	55	cont.	65
B2c	2	1和2	0.56和0.44	127	4.2	13.1	0.26	2.0	56	cont.	65
B2d	2	1和2	0.56和0.44	127	3.6	12.0	0.23	2.5	54	cont.	65
B2e	2	1和2	0.56和0.44	127	3.1	10.2	0.19	3.0	54	cont.	65
B3	4	1	0.56(×4)	127	9.0	10.5	0.44	1.6	54	cont. conc.	65

1) 中空纤维的直径

2) 聚合物透过膜的平均流量

3) dil.=稀释; conc.=浓缩; cont.=连续的

4) MT=质量转移, 以 12%浓度的原料溶液为标准 (所需的千克水每千克原料溶液)

图 1

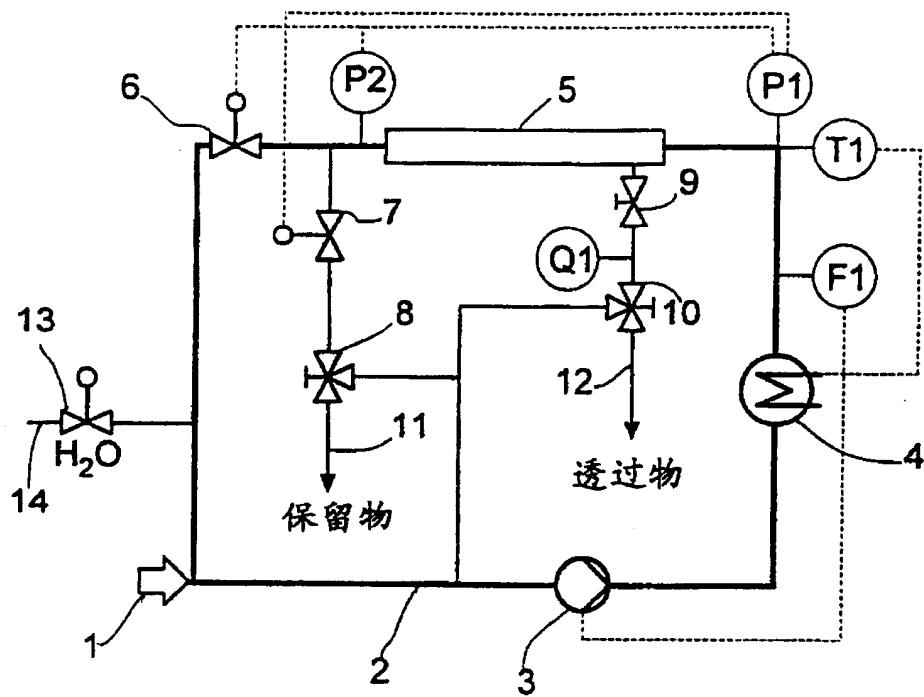


图 2

