



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 378** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК7 **B 01 D 65/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

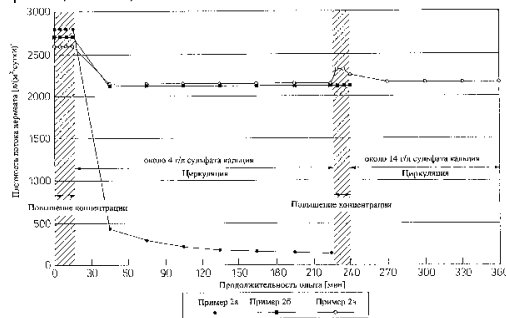
(21), (22) Заявка: 99112581/12, 03.11.1997
 (24) Дата начала действия патента: 03.11.1997
 (30) Приоритет: 15.11.1996 DE 19647293.8
 (46) Дата публикации: 27.02.2003
 (56) Ссылки: КАРЕЛИН Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. - М.: Стройиздат, 1988, с. 70-85, 118-122. US 5525257 A, 11.06.1996. US 4839461 A, 27.08.1996. RU 9402402 A1, 27.08.1996.
 (85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 15.06.1999
 (86) Заявка РСТ: EP 97/06065 (03.11.1997)
 (87) Публикация РСТ: WO 98/22205 (28.05.1998)
 (98) Адрес для переписки: 103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", Квашнину В.П.

(71) Заявитель: БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)
 (72) Изобретатель: ЦАРГЕС Вольфганг (DE), ГРОТ Торстен (DE), ЙОЕНТГЕН Винфрид (DE), ГРЕШЛ Андреас (DE)
 (73) Патентообладатель: БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)
 (74) Патентный поверенный: Квашнин Валерий Павлович

(54) СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ И ЗАМЕДЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

(57) Изобретение относится к процессу осуществления мембранных процессов и предназначено для предотвращения и замедления образования отложений на мембранах. В качестве ингибитора образования отложений применяют смеси полиаспарагиновых кислот с эмульгаторами, выбранными из группы, включающей алкилсульфонаты и алкоксилаты. Полиаспарагиновые кислоты применяют в количестве от 1 до 50000 ч/млн, считая на исходный водный раствор. Полиаспарагиновые кислоты имеют среднюю массу от 500 до 50000. Их применяют в виде натриевых солей. В качестве эмульгаторов используют линейные алкилсульфонаты с 12-17 атомами углерода и простые полиэфиры на основе ненасыщенных и/или насыщенных алканолов с 10-20 атомами углерода и 6-60 звеньями этиленоксида. Полиаспарагиновые кислоты и эмульгаторы

используют в весовом соотношении до 1:99. В качестве мембран используют наночастиляющие и ультрафильтрующие мембраны или обратноосмотические мембраны с селективным разделительным слоем из полиамида. Мембранные процессы осуществляют при pH от 4,5 до 11. 11 з.п. ф-лы, 2 ил., 3 табл.



Фиг. 1

RU 2 199 378 C2

RU 2 199 378 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 378** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **B 01 D 65/08**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99112581/12, 03.11.1997
 (24) Effective date for property rights: 03.11.1997
 (30) Priority: 15.11.1996 DE 19647293.8
 (46) Date of publication: 27.02.2003
 (85) Commencement of national phase: 15.06.1999
 (86) PCT application:
 EP 97/06065 (03.11.1997)
 (87) PCT publication:
 WO 98/22205 (28.05.1998)
 (98) Mail address:
 103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
 Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
 Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", Kvashninu V.P.

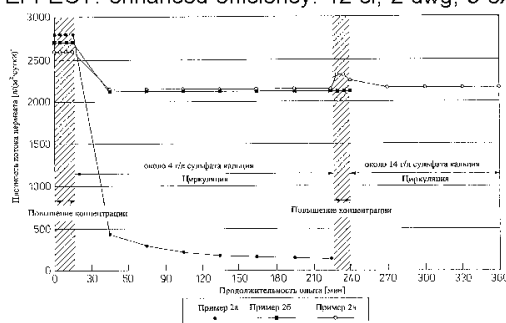
(71) Applicant:
 BAJER AKTsiENGEZEL'ShAFT (DE)
 (72) Inventor: TsARGES Vol'fgang (DE),
 GROT Torsten (DE), JOENTGEN Vinfrid
 (DE), GRESHL Andreas (DE)
 (73) Proprietor:
 BAJER AKTsiENGEZEL'ShAFT (DE)
 (74) Representative:
 Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) **METHOD OF PREVENTION AND INHIBITION OF FORMING DEPOSITS IN MEMBRANE PROCESSES**

(57) Abstract:

FIELD: methods of prevention and retardation of forming deposits on membranes. SUBSTANCE: used as inhibitor are mixtures of polyaspartic acids with emulsifying agent selected from group including alkyl sulfonates and alkoxyates. Polyaspartic acids are used in the amount of from 1 to 50000 part/million for starting aqueous solution. Average mass of polyaspartic acids ranges from 500 to 50000. They are uses as sodium salts. Used as emulsifying agents are linear alkyl sulfonates with 12-17 carbon atoms and polyethers on base of unsaturated and/or saturated alkonols with 10- 20 carbon atoms and 6-60 ethylene oxide components. Polyaspartic acids and emulsifying agents are used in weight ratio of 1:99. Used as

membranes are nanofiltering and ultrafiltering membranes or inverse-osmotic membranes with selective separating polyamide layer. Membrane processes are performed at pH ranging from 4.5 to 11. EFFECT: enhanced efficiency. 12 cl, 2 dwg, 3 ex



Фиг. 1

RU 2 199 378 C2

RU 2 199 378 C2

Изобретение касается применения полиаспарагиновых кислот и их смесей с поверхностно-активными веществами и эмульгаторами для предотвращения или замедления образования отложений из-за органических и неорганических компонентов в исходном растворе в мембранных процессах.

При разделении псевдооживленных систем мембранная техника играет важную роль. В настоящее время к освоенным технологическим процессам относятся получение питьевой воды из морской воды с помощью обратного осмоса, а также регенерация продуктов путем ультра- и нанофильтрации.

В мембранных процессах, как правило, повышается концентрация разбавленных растворов и отделяются органические растворители, вода или солевые растворы. При этом ценные или вредные вещества получают в более концентрированных и, при необходимости, с меньшим содержанием солей растворах, благодаря чему последующее хранение, транспортировка, удаление отходов и дальнейшая переработка становятся более экономичными. В случае переработки сточных вод целью мембранной очистки является получение большей части объема в виде пермеата в незагрязненном или лишь незначительно загрязненном виде, например, для повторного использования. Обогащенный концентрат может быть с незначительными затратами переработан с целью выделения еще оставшихся ценных веществ или в этой концентрированной форме утилизирован с наименьшими затратами, например, путем сжигания.

Область применения мембранных способов охватывает различные процессы. Соответственно, различными являются и мембраны, и их технические модели, модули. Обычные мембраны изготавливают, например, из органических материалов, таких как полисульфон, ацетат целлюлозы, полиамид или поливинилиденфторид, или из неорганических материалов, таких как диоксид титана, диоксид циркония или окись алюминия; их изготавливают в виде капиллярных, трубчатых или плоскокамерных мембран.

Технически важные процессы мембранного разделения в подавляющем большинстве случаев осуществляют в виде фильтраций в сквозном токе. Большие напряжения сдвига в пограничном слое, возникающие благодаря высоким скоростям потока и специальным конструкциям модулей, должны сводить к минимуму или предотвращать засорение мембран. Однако, в общем, в технических мембранных процессах при повышении концентрации потоков исходных растворов все-таки констатируют падение проникающей способности вследствие засорения, накопления вещества на мембране.

Образование на мембранах осадка, отложений неорганических солей вследствие превышения предела их растворимости является частным случаем неполадок. В качестве неорганических солей здесь следует в первую очередь назвать обуславливающие жесткость воды карбонаты, гидроксиды, фосфаты, сульфаты и фториды кальция и магния. При переработке сточных вод дополнительную проблему представляют

гидроксиды тяжелых металлов, такие, например, как гидроксиды железа и хрома. Образования отложений всегда следует ожидать, когда в процессе, таком, например, как обогащение сточных вод, получают высокие выходы пермеата. Но это явление, естественно, может также возникать при обессоливании и повышении концентрации растворов продуктов. Рассматриваемыми в данном изобретении мембранными процессами являются ультра- и нанофильтрация, обратный осмос, диализ и перфузия.

Засорение и образование отложений как частный случай неполадок приводят к тому, что проникающая способность мембранной установки в конце концов падает до нерентабельно низкой величины. Поэтому время от времени следует останавливать поток исходного раствора и очищать мембрану. Однако такая операция очистки имеет несколько недостатков: во-первых, очистка означает простой оборудования. Следовательно, непрерывное функционирование можно поддерживать только путем предварительного создания параллельного мембранного оборудования. Далее, в зависимости от вида отложений необходимо использование химических средств для очистки, которые часто содержат биологически плохо расщепляемые поверхностно-активные и комплексообразующие вещества, и их следует удалять специально. Наконец, при очистке удаляются, в общем, не все отложения, отчего мембраны при их повторном использовании редко достигают своей первоначальной проникающей способности.

Если в каком-либо процессе следует ожидать образования отложений, то для его предотвращения можно принять меры по предварительной обработке, например, путем использования ионообменников, которые известны из области смягчения воды. Кроме того, целенаправленное внесение частиц твердого вещества в методе введения затравки и при использовании технологии псевдооживленного слоя в определенных модульных системах делает возможным физический контроль засорения мембраны (Chem. - Ing. - Tech. 59 (1987) 187). Осаждения гидроксидов часто можно избежать путем установления подходящей величины pH. Далее, нет недостатка в экспериментах по добавлению к обрабатываемому потоку исходного раствора комплексообразователей, таких как нитрилтриуксусная кислота или этилендиаминтетрауксусная кислота. При небесспорных отрицательных экологических и токсикологических свойствах комплексообразователи следует добавлять в эквивалентных количествах. В противоположность комплексообразователям диспергаторы, так называемые пороговые ингибиторы, можно активно применять для предотвращения или замедления засорения и образования отложений в мембранных процессах в количествах ниже стехиометрических.

В работе, описанной в Desalination 54, 263-76 (1985) и цитированной по Chem. Abstracts, 104, 56 102, исследуется

ингибирующее действие полифосфатов, фосфонатов, полистиролсульфонатов, полиакриламидов и полиакрилатов относительно образования отложений. В патенте США 5 256 303 описываются результаты изучения ингибирования кристаллизации и осаждения сульфата кальция в потоках исходного раствора, которые направляют через мембранную систему. При этом в качестве ингибиторов образования отложений используют N-замещенные полиакриламиды и фосфобутан-1, 2,4-трикарбоновую кислоту. В европейском патенте EP 0 705 794 описывается метод предотвращения кристаллизации сульфатов в водных системах. При этом используют одну или несколько полиаминокислот и один или несколько неорганических фосфатов, удаление которых, однако, требует затрат, в противном случае воды водосборных колодцев зацветают. В патенте США 5 286 810 описывается получение высокомолекулярных сополимеров полиаспарагиновой кислоты, которые также можно применять в качестве ингибиторов образования осадка в различных областях техники и санитарии; без конкретных деталей упоминаются также обратносмотические мембраны. В патенте США 5 525 257 описываются смеси из полиаспарагиновых кислот и их производных с другими поликарбоновыми кислотами и их применение при обработке воды. В качестве поликарбоновых кислот упоминаются полиакрилаты, полималеинаты и полисульфонаты; в патенте также упоминается обратный осмос без конкретных данных. Согласно патенту США 5 466 760 в качестве ингибиторов осаждения солей используют сополимеры полисукцинимиды из малеиновой кислоты, аммиака и полиамина. В заявке на европейский патент EP-B 530 358 (соответствует патенту США 5 373 086) описывается специальный состав полиаспарагиновой кислоты, который получают путем нагревания порошкообразной L-аспарагиновой кислоты, по меньшей мере, до 188°C и конденсации, дальнейшего нагревания, по крайней мере, до 216°C до, по меньшей мере, 80%-ного образования полисукцинимиды и последующего гидролиза полисукцинимиды до получения свыше 50% β-формы и молекулярной массы от 1000 до 5000 (средняя масса) для ингибирования осаждения карбоната или фосфата кальция. Эта специальная полиаспарагиновая кислота может быть использована в широкой области техники, начиная от очистки бытовых сточных вод и до нефтедобычи; наряду с этим, без более подробных данных упоминается также обратный осмос.

Подводя итоги, можно сказать, что в соответствии с существующим до настоящего времени уровнем техники в мембранных процессах для ингибирования образования отложений применяли фосфонаты и полиакрилаты. В многочисленных публикациях полиаспарагиновые кислоты приводятся в качестве пригодных ингибиторов образования отложений. Однако до настоящего времени отсутствуют данные, которые подтверждали бы возможность применения полиаспарагиновых кислот в мембранных процессах. При этом

специалисту известно, что эффективное ингибирование образования отложений всегда зависит от суммы факторов, следовательно, от всех участвующих компонентов и имеющихся условий. Именно в мембранных процессах имеется много химических и физических мешающих факторов, которые не позволяют ожидать, что изученный с хорошим результатом в другой области применения ингибитор образования отложений будет также высокоэффективным и в мембранных процессах.

Неожиданно было найдено, что при применении полиаспарагиновых кислот и их смесей с поверхностно-активными веществами и эмульгаторами может быть достигнуто в различных мембранных процессах предотвращение или замедление образования отложений из-за труднорастворимых органических и неорганических компонентов. Применение биологически расщепляемых полиаспарагиновых кислот имеет преимущество, так как они могут заменить нерасщепляемые или трудно расщепляемые фосфонаты и полиакрилаты, увеличивают возможность использования мембранных установок и уменьшают количество остановок для очистки.

Поэтому изобретение касается способа осуществления мембранных процессов для очистки водных растворов, содержащих неорганические и органические ингредиенты, с предотвращением или замедлением образования отложений на мембранах путем добавления ингибитора образования отложений, отличающегося тем, что в качестве такого ингибитора применяют полиаспарагиновые кислоты и их смеси с поверхностно-активными веществами, эмульгаторами или несколькими из них, причем полиаспарагиновые кислоты применяют в количестве 1-50 000 ч/млн, считая на исходный водный раствор.

Согласно другому варианту осуществления изобретения касается применения полиаспарагиновых кислот и их смесей с поверхностно-активными веществами и эмульгаторами в присутствии полиакрилатов или фосфонатов, таких как, например, фосфобутантрикарбоновая кислота, или нескольких из них, так как путем добавки полиаспарагиновых кислот улучшается биологическая расщепляемость таких смесей.

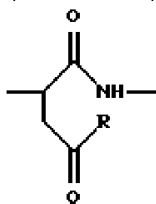
Применяемые согласно изобретению полиаспарагиновые кислоты можно получать различными способами. Так, можно осуществлять получение из малеинового ангидрида, воды и аммиака и/или из образующихся из них производных продуктов, таких как, например, аммониевая соль малеиновой кислоты, малеинамидокислота, аспарагиновая кислота, аспарагин и иминодиянтарная кислота. Можно также получать их аммониевые соли. Смеси, в которых одновременно содержатся все упомянутые ранее компоненты, также могут применяться для получения полиаспарагиновых кислот. Получение из указанных выше компонентов может также происходить термически в присутствии кислотных катализаторов, таких как, например, фосфорная кислота, фосфоновые кислоты, сульфокислоты или серная кислота,

которые способствуют образованию пептидных связей.

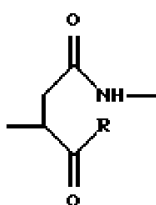
Образующиеся сначала в результате конденсации полиаспарагиновые кислоты или полисукцинимиды, как правило, подвергают сольволизу или гидролизу, предпочтительно щелочному гидролизу, при необходимости, в присутствии аминов, таких как, например, этаноламины, или спиртов, таких как, например, этиленгликоль или пропантриол. Образованные таким образом полиаспарагиновые кислоты используют для предотвращения или замедления образования отложений предпочтительно в виде их солей. Примеры получения полиаспарагиновых кислот, предназначенных для применения согласно изобретению, содержатся в следующих литературных источниках: согласно J. Org. Chem. 26, 1084 (1961) полиаспарагиновую кислоту получают термической конденсацией аспарагиновой кислоты. Согласно патенту США 4 839 461 малеиновую кислоту и аммиак подвергают взаимодействию при 120-150°C. По патенту США 5 288 783 малеиновую и фумаровую кислоты вводят в реакцию с аммиаком при 170-350°C. Согласно патенту США 5 493 004 полиаспарагиновые кислоты образуются при реакции малеинового ангидрида с аммиаком в трубчатом реакторе. Получаемый в результате этой реакции продукт, при необходимости, можно далее полимеризовать в реакторе для высоковязких веществ. Для всех способов получения общим является то, что образующиеся сначала полисукцинимиды затем подвергают сольволизу или гидролизу, предпочтительно щелочному гидролизу. Но для получения производных можно использовать и амины, аминокислоты и спирты.

Полиаспарагиновые кислоты, предназначенные для применения согласно изобретению, в зависимости от способа получения могут содержать в различных количествах следующие структурные единицы (звенья):

а) звено аспарагиновой кислоты

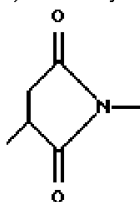


α -форма

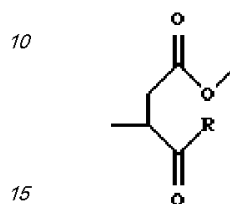
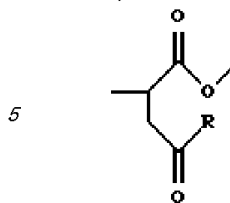


β -форма

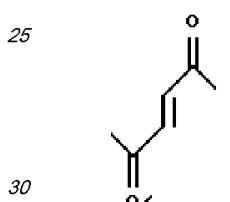
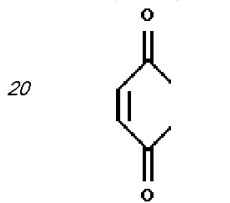
б) звено сукцинимиды



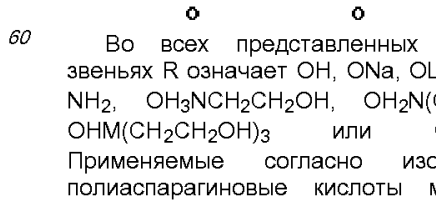
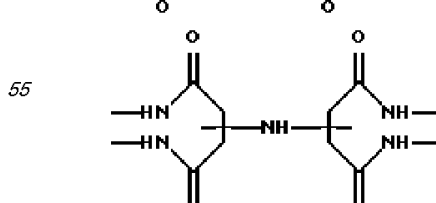
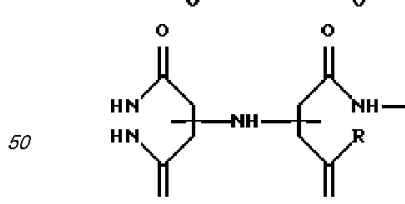
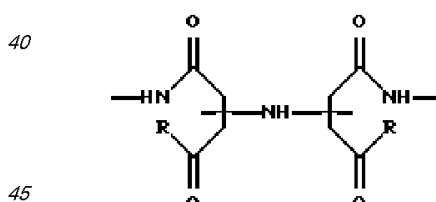
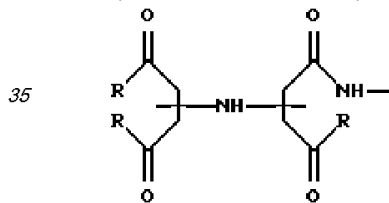
в) звено яблочной кислоты



г) олефиновые звенья



д) звенья иминодиянтарной кислоты



60

Во всех представленных структурных звеньях R означает OH, ONa, OLi, OK, ONH₄, NH₂, OH₃NCH₂CH₂OH, OH₂N(CH₂CH₂OH)₂, OHM(CH₂CH₂OH)₃ или OCH₂CH₂OH. Применяемые согласно изобретению полиаспарагиновые кислоты могут иметь молекулярную массу, считая на среднюю

массу M_w , по данным гелепроникающей хроматографии, 500-50000, предпочтительно 1000-20000 и особенно предпочтительно 1500-10000.

Качественное и количественное определение структурных звеньев осуществляют с помощью ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, масс-спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии и элементарного анализа. Пептидные связи могут быть в α - и β -форме. В общем, полиаспарагиновые кислоты содержат смесь α/β -форм, причем содержание β -формы больше, чем содержание α -формы.

Согласно изобретению полиаспарагиновые кислоты можно применять в комбинации с поверхностно-активным веществом, особенно с эмульгатором. Пригодными являются анионные, катионные, неионные и амфолитические поверхностно-активные вещества (эмульгаторы). В качестве примеров следует упомянуть анионные алкилсульфонаты и неионные простые полигликолевые эфиры (алкоксилаты). Предпочтительным является применение линейных алкилсульфонатов с 12-17 атомами углерода и ненасыщенных и/или насыщенных алифатических спиртов с 10-20 атомами углерода, которые этерифицированы 6-60 звеньями этиленоксида.

Смеси из полиаспарагиновых кислот и, при необходимости, поверхностно-активных веществ, в особенности эмульгаторов, составляют таким образом, чтобы они выполняли задачу предотвращения и замедления образования отложений. Если преобладает образование отложений из-за неорганических и органических солей щелочноземельных и тяжелых металлов, то, в основном, применяют полиаспарагиновые кислоты. Если преобладает образование отложений из-за наличия неполярных органических веществ, активно используют поверхностно-активные вещества (эмульгаторы). В зависимости от засорения и образования отложений в мембранном процессе можно определить количественные соотношения полиаспарагиновых кислот и поверхностно-активных веществ и/или эмульгаторов. Поэтому весовое соотношение полиаспарагиновых кислот и поверхностно-активных веществ и/или эмульгаторов может составлять от 100:0 до 1:99, предпочтительно от 100:0 до 10:90, особенно предпочтительно от 100:0 до 50:50.

Полиаспарагиновые кислоты можно применять как сами по себе, так и в виде смесей с поверхностно-активными веществами (эмульгаторами) в комбинации с полиакрилатами и фосфонатами. При этом биологическая расщепляемость образующихся в результате смесей биологически активных веществ по сравнению с биологической расщепляемостью полиакрилатов и фосфонатов повышается без уменьшения препятствующего образованию отложений действия.

Полиаспарагиновые кислоты и их смеси с поверхностно-активными веществами (эмульгаторами) применяются в мембранных

процессах при значениях pH от 3 до 12,5, предпочтительно от 4,5 до 11, особенно предпочтительно от 6 до 10. Если величина pH в мембранном процессе не определяется введенным потоком исходного раствора, для ее регулирования можно использовать любые кислоты и основания, предпочтительно такие, которые не образуют труднорастворимых солей с другими ингредиентами исходного раствора. Разумеется, кислоты и основания не должны оказывать вредного воздействия на ингредиенты потока исходного раствора, на металлические материалы и мембрану.

Полиаспарагиновые кислоты и их смеси с поверхностно-активными веществами, особенно с эмульгаторами, применяют в мембранных процессах при температуре от 10 до 90°C, предпочтительно от 15 до 70°C, особенно предпочтительно от 20 до 50°C.

Применяемые в мембранных процессах мембраны могут состоять из неорганических материалов, таких, например, как керамика, диоксид титана, диоксид циркония или оксид алюминия, или из органических полимеров, таких, например, как сложные эфиры целлюлозы (ацетат, ацетобутират, ацетопропионат целлюлозы), полиамиды, полиимиды, сложные полиэфиры, сульфон и кетон простого полиэфира, полисульфон или поливинилиденфторид. В предпочтительном варианте применяют способ согласно изобретению на нанофильтрующих и ультрафильтрующих мембранах из названных материалов. В другом предпочтительном варианте применяют способ согласно изобретению на обратноосмотических мембранах с селективным разделительным слоем из полиамида. В особенно предпочтительном варианте селективный разделительный слой для мембран всех упомянутых способов состоит из полиамида. Все мембраны, используемые в способе согласно изобретению, являются асимметричными или типа тонкопленочного композита.

Полиаспарагиновые кислоты и их смеси с поверхностно-активными веществами, в особенности с эмульгаторами, можно применять в мембранных процессах для предотвращения и замедления образования отложений на мембранах, на которые поступают водные и содержащие растворитель водные потоки исходного раствора. В общем, потоки исходного раствора должны быть такими, чтобы биологические вещества сначала находились в растворенном состоянии, и благодаря этому они могут проявлять свою активность. Также для оптимального воздействия соединение/соли, вызывающие образование отложений/засорение, сначала должны быть в растворенном состоянии и только в ходе мембранного процесса превышать предел растворимости. Примерами исходных растворов, которые можно обрабатывать согласно изобретению, являются морская вода, фильтрационная вода из хранилищ, промышленные и коммунальные сточные воды, потоки продуктов, способных образовывать отложения.

Полиаспарагиновые кислоты и их смеси с поверхностно-активными веществами (эмульгаторами) следует добавлять в поток исходного раствора, который должен быть обработан на мембранной установке, в

количестве 1-50 000 ч/млн, предпочтительно 5-5000 ч/млн, особенно предпочтительно 10-500 ч/млн, еще более предпочтительно 50-500 ч/млн.

Примеры

Пример 1

Лабораторный 20-пластинчатый модуль оснащают по 1 пластине (=2 плоским мембранам) ультрафильтрующей, нанофильтрующей и обратноосмотической мембран фирмы Desalination Systems, США. Сначала при температуре 25°C и давлении на входе в модуль 20 бар определяют производительность проницания полностью обессоленной воды. Затем в исходный раствор добавляют полиарилсульфон (мол. масса около 6000) в двух концентрациях. Наблюдают за действием на производительность проницания.

Результаты приведены в табл.1.

Пример 2

а) Повышают концентрацию 200 л раствора, приготовленного из полностью обессоленной воды и 2.0 г/л дигидрата сульфата кальция, с помощью нанофильтрующей мембраны (удержание сульфата >95%) в виде модуля спиралевидной конструкции (2,5"•40", 47 mil спейсер) сначала на 50% (условия: температура 25°C, давление на выходе из модуля 30 бар, объем натекающего на модуль потока 1,25 м³/ч). Затем в циркуляционном режиме, то есть при возврате концентрата и пермеата в сборник, несколько раз измеряют производительность проницания.

б) Опыт а) повторяют с добавлением 50 ч/млн полиарилсульфона (мол. масса 6000).

в) Опыт а) повторяют с добавлением 50 ч/млн полиарилсульфона (мол. масса 6000) и 1% хлорида натрия. Приблизительно через 3 часа в циркуляционном режиме дополнительно повышают концентрацию таким образом, чтобы концентрация дигидрата сульфата кальция в исходном растворе составляла около 14 г/л.

Результат

Без добавления полиарилсульфона поток пермеата ослабевает из-за выкристаллизовывающегося дигидрата сульфата кальция (растворимость в воде при 25°C составляет 2,9 г/л). С полиарилсульфоном происходит 4,5-кратное пересыщение без потери производительности проницания. Добавленные электролиты не мешают.

Результаты примера 2

Плотности потока пермеата в л/м²•сутки в зависимости от времени в условиях примеров 2а, 2б или 2в и достигаемые концентрации сульфата кальция приведены в табл. 2.

Фиг.1 представляет графическое изображение таблицы.

Пример 3

При синтезе содержащего сульфогруппы стильбенового осветлителя используют псевдооживленный фосфатом кальция гидрокарбонат натрия. Раствор продукта с фосфатом и карбонатом кальция, хлоридом натрия и осветлителем в качестве важных ингредиентов освобождают от синтетической соли (хлорид натрия) с помощью нанофильтрующих трубчатых мембран (1,2 м модуль, 1/2") и концентрируют до

приблизительно 55% объема (приток на модуль 1 м³/ч, температура 55°C, давление на входе 25 бар). Содержание кальция в конечном концентрате повышается с 70 мг/л до 140 мг/л. Предел растворимости фосфата кальция в 20 мг/л явно превышен. Путем добавления 100 ч/млн полиарилсульфона достигают такой же производительности проницания, как при обработке раствора продукта, не содержащего фосфата кальция, то есть без применения псевдооживленного гидрокарбоната натрия (плотности потока пермеата: 2300 л/(м²•сутки) при диафильтрации; 1000 л/(м²•сутки) при повышении концентрации). После эксперимента промывкой водой достигается первоначальная производительность проницания.

Пример 4

Если к 500 мл раствора, содержащего 1 ммоль карбоната натрия, 1 ммоль сульфата натрия и 1 ммоль фторида натрия, прибавляют 500 мл раствора, содержащего 3 ммоль хлорида кальция, то образуется раствор, который является 4,5-кратно пересыщенным относительно фторида кальция и 7-кратно пересыщенным относительно карбоната кальция и из которого при pH>8 быстро образуется объемный осадок, а при pH 5 с замедлением образуется мелкокристаллический осадок. При добавлении 50 ч/млн полиарилсульфона (мол. масса 6000) образования осадков не происходит.

Пример 5

Сернокислый маточный раствор производства красителей перед мембранотехнической обработкой нейтрализуют путем добавления известкового молока. После отделения образующегося при нейтрализации шлама повышают концентрацию насыщенного относительно гипса раствора с помощью нанофильтрующих мембран в виде модуля спиралевидной конструкции (2,5"•40", 47 mil, давление на входе в модуль 30 бар, температура 25°C, объем натекающего на модуль потока 1250 л/ч). Сравнивают следующие экспериментальные данные:

а) поток пермеата измеряют во время повышения концентрации на 20% от начального объема и в последующем циркуляционном режиме;

б) к исходному раствору добавляют 50 ч/млн смеси из полиарилсульфона и полиакриловой кислоты (3:1).

Результат

Производительность проницания в опыте 5б во время фаз повышения концентрации и циркуляции значительно выше, чем без добавления.

Результаты примера 5

Плотности потока пермеата в л/м²•сутки в зависимости от времени в условиях примера 5а или 5б и достигаемые концентрации сульфата кальция приведены в табл.3.

Фиг.2 представляет графическое изображение таблицы.

Формула изобретения:

1. Способ осуществления мембранных процессов для обработки водных растворов с неорганическими и органическими ингредиентами с предотвращением или

замедлением образования отложений на мембранах путем добавления ингибитора отложений, отличающийся тем, что в качестве ингибитора применяют смеси полиаспарагиновых кислот с эмульгаторами, выбранными из группы, включающей алкилсульфонаты и алкоксилаты, причем полиаспарагиновые кислоты применяют в количестве от 1 до 50000 ч/млн, считая на исходный водный раствор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что смеси полиаспарагиновых кислот с указанными эмульгаторами, применяют в присутствии полиакрилатов или фосфонатов или их смеси.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют полиаспарагиновые кислоты, которые имеют среднюю массу M_w от 500 до 50000, предпочтительно от 1000 до 20000, особенно предпочтительно от 1500 до 10000, определенную путем гелепроникающей хроматографии.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют полиаспарагиновые кислоты, которые получают из малеинового ангидрида и аммиака в присутствии воды или из их производных продуктов, таких, как, например, аммониевая соль малеиновой кислоты, малеинамидокислота, аспарагиновая кислота и аспарагин, а также из аммониевых солей малеиновой, малеинамидо-, аспарагиновой кислот, аспарагина и иминодиянтарной кислоты или их смесей путем термической конденсации, при необходимости в

присутствии кислотных катализаторов, в полисукцинимиды и последующего сольволиза или гидролиза, например, в соли полиаспарагиновой кислоты.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что полиаспарагиновые кислоты применяют в виде натриевых солей.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве эмульгаторов используют линейные алкилсульфонаты с 12-17 атомами углерода и простые полиэфиры на основе ненасыщенных и/или насыщенных алканолов с 10-20 атомами углерода и 6-60 звеньями этиленоксида.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембранные процессы осуществляют при pH от 3 до 12,5.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что применяют полиаспарагиновые кислоты и эмульгаторы в весовом соотношении до 1:99.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве мембран используют наночастицы и ультрафильтрующие мембраны.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют обратноосмотические мембраны с селективным разделительным слоем из полиамида.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембранные процессы осуществляют при pH от 4,5 до 11.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембранные процессы осуществляют при pH от 6 до 10.

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Добавка полиарил-сульфона	Плотности потока пермеата [л/м ² ·сутки]		
	Ультрафильтрующая мембрана	Нанофильтрующая мембрана	Обратноосмотическая мембрана
0 ч/млн	1200	2330	800
50 ч/млн	1200	2330	800
500 ч/млн	1150	2430	880

Таблица 2

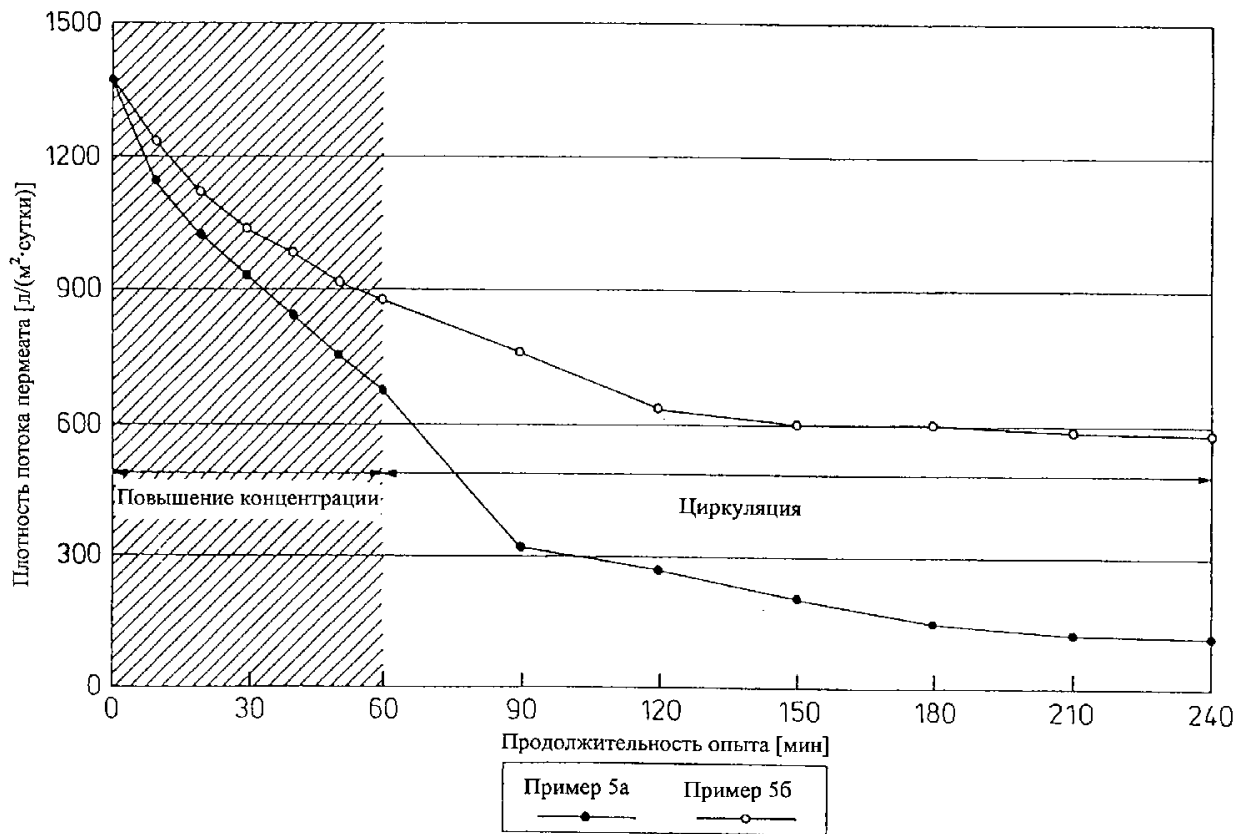
Время [мин]	Плотность потока пермеата Пример 2а [л/(м ² ·сутки)]	Плотность потока пермеата Пример 2б [л/(м ² ·сутки)]	Плотность потока пермеата Пример 2в [л/(м ² ·сутки)]	Концентрация CaSO ₄ [г/л]
0	2793	2700	2592	около 2,0
5	2793	2700	2592	около 2,5
10	2793	2700	2592	около 3,0
15	2793	2700	2592	около 4,0
45	432	2120	2140	около 4,0
75	295	2120	2140	около 4,0
105	216	2120	2140	около 4,0
135	180	2120	2140	около 4,0
165	162	2120	2140	около 4,0
195	149	2120	2140	около 4,0
225	139	2120	2140	около 4,0
230		2120	2314	около 5,0
235		2120	2314	около 7,5
240		2120	2250	около 14
270			2160	около 14
300			2160	около 14
330			2160	около 14
360			2160	около 14

RU 2199378 C2

RU 2199378 C2

Таблица 3

Время [мин]	Плотность потока пермеата Пример 5а [л/(м ² ·сутки)]	Плотность потока пермеата Пример 5б [л/(м ² ·сутки)]	Концентрация CaSO ₄ [г/л]
0	1371	1371	около 3,0
10	1143	1231	около 3,5
20	1032	1116	около 4,0
30	1000	1032	около 5,0
40	889	980	около 6,0
50	788	914	около 8,5
60	667	873	около 14,5
90	320	762	около 14,5
120	267	632	около 14,5
150	202	600	около 14,5
180	145	600	около 14,5
210	121	565	около 14,5
240	114	533	около 14,5



Фиг. 2

RU 2199378 C2

RU 2199378 C2