

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01D 61/36



[12] 发 明 专 利 说 明 书

B01D 71/52 A01G 25/02
B01D 71/56 C08G 69/40

[21] ZL 专利号 99813159.8

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159090C

[22] 申请日 1999. 10. 25 [21] 申请号 99813159. 8
[30] 优先权
[32] 1998. 11. 13 [33] EP [31] 98203808. 5
[86] 国际申请 PCT/EP1999/008159 1999. 10. 25
[87] 国际公布 WO2000/028807 英 2000. 5. 25
[85] 进入国家阶段日期 2001. 5. 11
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 E·范安德尔
审查员 王 霞

[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 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 10 页

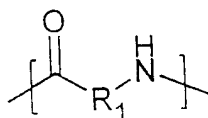
[54] 发明名称 用于海水脱盐的全蒸发设备
[57] 摘要

一种用于海水脱盐的全蒸发设备，它包括一个用于容纳或运输海水的渠道或腔和一个液态水不可透过、水蒸气可透过的无孔膜，该膜由共聚醚酰胺制得，其中聚醚和(聚)酰胺链段通过酰胺桥键合。

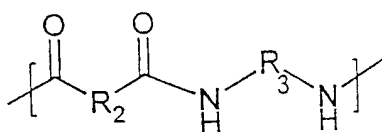
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于海水脱盐的全蒸发设备, 包括一个容纳或运输海水的渠道或腔和一个液态水不可透过、水蒸汽可透过的无孔膜, 其中该膜由共聚醚酰胺制得, 该共聚醚酰胺包括

(a) 下述结构 (I) 的单元

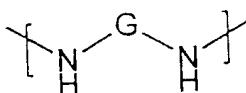


和/或 (II)



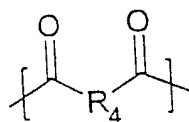
其中, R_1 为可被取代或不被取代的 3-11 个碳原子的亚烷基, R_2 和 R_3 相同或不同, 表示可被取代或不被取代的 4-11 个碳原子的亚烷基或亚环烷基, 或双官能芳基;

(b) 下式 (III) 的含聚氧化亚烷基的单元



其中, G 代表聚氧化亚烷基; 和

(c) 下式 (IV) 表示的单元



其中, R_4 为可被取代或不被取代的亚烷基或亚环烷基、聚氧化亚烷基或双官能芳基,

并且其中单元 (III) 通过酰胺桥键合到单元 (I) 和/或 (II) 和/或 (IV),

其中共聚醚酰胺包括 40 - 70wt % 单元 (I) 和/或 (II) 和 30 - 60wt % 单元 (III), 以单元 (I)、(II) 和 (III) 的总重量为基准;

其中共聚醚酰胺中包含的单元 (III) 和 (IV) 的摩尔比为 0.9 - 1.1;

其中共聚醚酰胺含有 10 - 30wt % 的氧化乙烯基, 以共聚醚酰胺中含有的单元 (I)、(II) 和 (III) 的总重量为基准;

其中该设备包括至少一个能吸收阳光的上层和一个包括液态水不可透过、水蒸汽可透过的膜的下层, 所述下层和上层形成至少一个渠道或腔。

2. 根据权利要求 1 的全蒸发设备, 其中在单元 (III) 中, G 为分子量 600 - 6000 的聚氧化亚烷基。

3. 根据权利要求 1 的全蒸发设备, 其中该设备包括恰好二层, 即所说的上层和所说的下层。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的全蒸发设备, 其中下层包括用于增强所述膜的无纺布物。

5. 根据权利要求 4 的全蒸发设备, 其中无纺布物的基重为 20 - 150g/m²。

6. 根据权利要求 1、2 或 3 的全蒸发设备, 其中膜的水蒸气渗透性至少为 500g/m²。

用于海水脱盐的全蒸发设备

技术领域

本发明涉及用于海水脱盐的全蒸发设备，该设备包括一个容纳或运输海水的渠道或腔和一个液态水不可透过、水蒸汽可透过的膜。

背景技术

现有技术中已有用于从海水中制备淡水（即脱盐）的全蒸发设备。国际专利申请 W094/28706 公开了一种灌溉底板，包括至少四层（结合第 5 页第 7 行至第 7 页第 13 行，特别参考图 1 和 2）：由水不可透过的材料，例如 PE, PP 或 PVC 制得的顶层，；液态水不能透过，但水蒸气能透过的疏水性多孔材料，例如聚四氟乙烯组成的第二层，它和所述顶层形成容纳海水的渠道；第三层和第四层形成用于冷却液的渠道，用来冷凝透过第二层的水蒸汽。

US 专利公开 US4, 698, 135 公开了用太阳能驱动的脱盐滴灌器（结合第 5 栏第 11 - 65 行，特别参考图 1 和 2）。该滴灌器包括一个由疏水性多孔材料制得的延长的蒸发盘（见图 2 中标号 12），该蒸发盘通过一套从属裙部（depending skirts）（20）支撑在土壤上。在蒸发盘的上方，很多加长的、平行的输送管（26）用来引导海水。这些输送管由太阳辐射吸收材料制得，它为黑色，以最大程度地保存太阳能。一旦暴露在太阳辐射中，海水被加热，水蒸发并扩散通过蒸发盘；在下面的土壤上被冷凝。

遗憾的是，在长时间使用上面所说的设备过程中，出现疏水性多孔膜发生结垢和生物淤积，这阻碍了广泛使用，否则需要昂贵维护。

国际专利申请 W095/24260 涉及一种设备，它特别是，借助用于全蒸发分离的膜来提纯物质，例如废水。这种液态水不可透过、水蒸汽可透过的膜是无孔的，由基于亲水性醚酯共聚物的聚合物组成（见首页的摘要和第 7 页第 13 - 27 行）。

最后，US5, 595, 662 公开了一种脱盐设备，包括一个运输海水的腔。该设备由无孔聚合物材料，例如亲水性聚氨酯或 PEBAX 组成。PEBAX 是聚醚和聚酰胺链段通过酯桥键合的聚醚 - 聚酰胺嵌段聚合物。

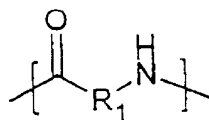
W095/24260 和 US5, 595, 662 的膜虽然可能不会产生结垢和生物淤积，但是，当这些膜暴露于热和海水时会很快地劣化，因此不适用于脱盐全蒸发器。

发明内容

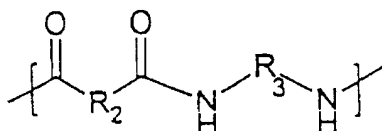
本发明的目的是提供一个脱盐全蒸发器，它没有现有技术中的缺点。该目的

是通过使用一种无孔膜达到的, 该膜由共聚酯酰胺制得, 该共聚酯酰胺包括

(a) 下述结构 (I) 的单元

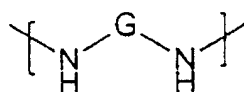


和/或 (II)



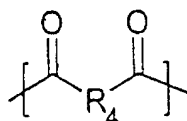
其中, R_1 为可被取代或不被取代的 3-11 个碳原子的亚烷基, R_2 和 R_3 相同或不同, 表示可被取代或不被取代的 4-11 个碳原子的 (环) 亚烷基, 或双官能芳基;

(b) 下式 (III) 的含聚氧化亚烷基的单元



其中, G 代表聚氧化亚烷基; 和

(c) 下式 (IV) 的单元



其中, R_4 为可被取代或不被取代的 (环) 亚烷基、聚氧化亚烷基或双官能芳基, 并且其中单元 (III) 通过酰胺桥键合到单元 (I) 和/或 (II) 和/或 (IV)。

发明人发现, 本发明的聚合物尤其对热和海水的侵蚀性组合具有长期抵抗性, 这使它们非常适用于太阳加热的全蒸发设备。

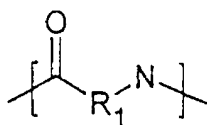
需要说明的是, DE 42 37 604 A1 描述了由包括聚醚链段的聚合物制成的膜在超滤中的用途。提到聚酰胺-聚醚嵌段共聚物 (例如 PEBAX) 作为优选的聚合物。该文献绝没有公开或暗示脱盐、灌溉及与这些应用领域相关的问题。而且, 如上所述, 已经发现, 当由该聚合物制得的膜暴露在热和海水中, 它很快地劣化。

还要说明的是, EP 0761715A1 公开了本发明中用到的由聚合物制得的膜。然而, 这篇文献针对的是完全不同的领域。即, 这种聚合物用于雨衣、帐篷、座罩、屋顶的底板(underslating)、防水鞋、床垫罩、医用外衣和衣服。这篇文献没有提到这种聚合物材料与海水有关的长期稳定性问题, 其中既没有公开也没有暗示由这种聚合物制得的膜在全蒸发设备中的用途。

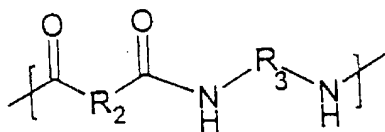
下面, 详细地描述本发明。

如上所述, 本发明涉及一种用于海水脱盐的全蒸发设备, 该设备包括一个用来容纳或运输海水的渠道或腔和一个液态水不可透过、水蒸汽可透过的无孔膜, 其中该膜由共聚酯酰胺制得, 该共聚酯酰胺包括

(a) 下述结构 (I) 的单元

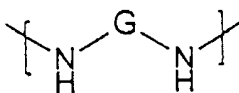


和/或 (II)



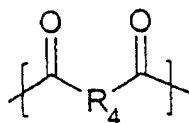
其中, R_1 为可被取代或不被取代的 3-11 个碳原子的亚烷基, R_2 和 R_3 可相同或不同, 表示可被取代或不被取代的 4-11 个碳原子的 (环) 亚烷基, 或者为双官能芳基;

(b) 下式 (III) 的含聚氧化亚烷基的单元



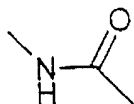
其中, G 代表聚氧化亚烷基; 和

(c) 下式 (IV) 表示的单元

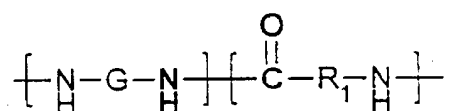


其中, R_1 为可被取代或不被取代的(环)亚烷基、聚氧化亚烷基或双官能芳基, 并且其中单元(III)通过酰胺桥键合到单元(I)和/或(II)和/或(IV)。

本领域技术人员已知, 酰胺桥是下式表示的结构单元



因此, 例如, 通过酰胺桥将单元(III)键合到单元(I)指的是它们形成下面的结构(酰胺桥用黑体表示):



以共聚醚酰胺中含有的单元(I)、(II)和(III)的总重量为基准, 优选共聚醚酰胺包括 30-80wt%, 更优选 40-70wt%, 最优选 55-65wt% 的单元(I)和/或(II), 和 20-70wt%, 更优选 30-60wt%, 最优选 35-45wt% 的单元(III)。进一步优选聚合物包括单元(III)和(IV), 其摩尔比为 0.8-1.2, 更优选 0.9-1.1, 更加优选摩尔比为 0.95-1.05, 和最优选 1.0。

单元(I)通常由内酰胺的开环形成。适合的内酰胺为, 例如, γ -丁内酰胺、 δ -戊内酰胺、 ϵ -己内酰胺、 ω -十二内酰胺、或癸内酰胺, 其中优选 ϵ -己内酰胺。一般情况下, 在本发明的共聚醚酰胺中, 单元(I)键合到另一个单元(I), 于是形成本身的嵌段物, 例如, 聚己内酰胺。

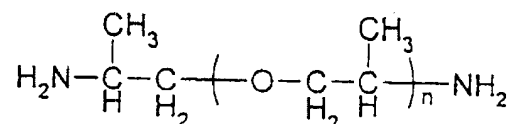
单元(II)通常由二羧酸和二胺的反应形成。适合的二胺为四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环亚己基二胺, 异氟尔酮二胺和 1,4-双二氨基甲基环己烷。适合的二羧酸例子为己二酸、癸二酸、对苯二酸、间苯二酸、2,6-萘二甲酸、和环己烷二酸。一般情况下, 在本发明的共聚醚酰胺中, 单元(II)键合到另一个单元(II), 于是形成其本身的嵌段物。优选嵌段物为聚酰胺-6,6 和/或聚酰胺-6,12。

也可能使用单元(I)和(II)的组合。特别重要的是己内酰胺和聚酰胺-6,6 的组合, 优选在由己内酰胺组成的组合物中掺入最大量高达 30wt% 的聚酰胺-6,6, 或在由聚酰胺-6,6 组成的组合物中掺入最大量高达约 40 wt% 的

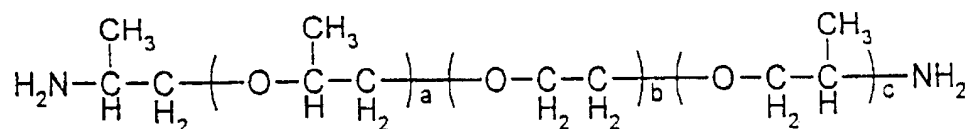
己内酰胺。

在单元(III)中, G为聚氧化烯基(也称为聚亚烷基氧化物)。通常, 它有 600 - 6000 的分子量, 优选 1000 - 4000。优选在 G 中碳和氧的原子比在 2.0 - 4.3 范围内。

单元(III)可具有, 例如, 下面的结构:



其中, n 为 25 - 40, 优选 30 - 40, 最优选 = ± 33 (中间值) 和/或



其中, c 至少为 1, (a+c) 至少为 1, 但小于 6, 优选 ± 5.5 (中间值); b 至少为 10, 但不大于 90, 优选 35 - 45, 最优选 ± 37.5 (中间值)。

G 的一个具体例子为聚氧化乙烯。在这个例子中, 共聚醚酰胺优选含有 10 - 30wt%, 更优选 15 - 25wt% 的氧化乙烯基, 以共聚醚酰胺中含有的单元(I)、(II) 和 (III) 的总重量为基准。

如上所述, 单元(IV)中的 R_4 为可被取代或不被取代的(环)亚烷基、聚氧化亚烷基或双官能芳基。用于生成单元(IV)的初始材料通常为二羧酸。这种二羧酸可以是例如不饱和二羧酸或具有一个官能团的二羧酸, 例如, 苹果酸。这种二羧酸的使用使官能团能掺入到聚合物中。

也优选脂(环)族二羧酸, 其中 R_4 为四亚甲基或亚环己基。其它优选的单元(IV)是从含有至少 36 个碳原子, 例如含有 44 个碳原子的二聚脂族脂肪酸衍生而来的那些。

如果 R_4 代表聚氧化亚烷基, 它可, 例如, 全部或部分由氧化乙烯基组成; 且它的分子量通常为 600 - 6000, 碳和氧的原子比为 2.0 - 4.3。

可参考 EP 0761 715 A1 制备本发明中的共聚醚酰胺。通常步骤是这样的: 第一步, 将要聚合的单体, 优选单元(I)的单体和最优选 ε - 己内酰胺, 预

先加到氮气气氛中,该气氛中含有少量 ϵ -氨基己酸或例如己二酸和六亚甲基二胺的单体,然后,加入二羧酸和优选等摩尔量的聚氧化亚烷基二胺。用氮清洗后,在4-20小时内将反应混合物加热到190℃-270℃的温度。通常,聚合反应在热稳定剂,例如1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯和/或N,N'-六亚甲基-双(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酰胺)存在下进行。产品暴露在高温下太长时间,会导致潜在的不可逆的热解,为了避免这种情况,如果需要可使用一种催化剂。经常使用的催化剂是次磷酸钠、磷酸和次磷酸。聚合反应通常进行到得到的共聚物有至少2.0的相对粘度时(25℃下,1g聚合物在100g间甲酚的溶液中测量),优选2.4-2.8;然后,在固态下进行后缩合反应,分子量进一步增长,直到粘度值达到3-4。

本发明一个优选的实施方案是灌溉底板。这样的底板可用于,例如,没有足够的降水、有充足的阳光和海水或其他的海水资源的地方,作为一种得到淡水的装置。该底板包括至少一个能吸收阳光的上层和一个包括液态水不可透过、水蒸汽可透过的无孔膜的下层,所述下层和上层形成至少一个渠道或腔,其中的膜如上所述是由共聚醚酰胺制得的。

当该底板装满了水并暴露在阳光下,在底板中的水将被加热到约60-80℃,无盐的水蒸汽在底部发散。水蒸气随后冷凝成无盐的水。于是,底板可以同时脱盐和灌溉。在底板的尽头的存留水,其盐含量增加,将不得不被排出。

在一个优选的实施方案中,底板包括恰好两层,即所说的上层和所说的下层。很惊讶地发现这里不需要另外的冷却装置或裙部(skirt)来保证全蒸发水的冷凝。试验已实现日夜交替分别提供用于全蒸发充足的热量和用于冷凝土壤中大量水的足量的冷却。有恰好两层的底板对于生产而言可靠且简单,因此具有提供这种负担得起的脱盐设备的附加的益处。

为了进一步延长底板的寿命和改善它的机械性能,例如强度、撕裂强度、耐磨性和耐穿刺性,优选下层包括一种用于增强膜的无纺织物(nonwoven)。

特别适合和强(纺粘型)无纺织物是包含热粘合的单丝的那些。该无纺织物优选基重为20-150g/m²。

不必说,本发明膜的水蒸汽透过程度既依赖于聚合物的组成,也依赖于膜的厚度。一般来说,用于脱盐的水蒸汽可透过膜应当满足至少为500g/m²的水蒸汽可透过值,根据ASTM E96-66(改进的方法B:水温度30℃,在60%相对湿度

(RH) 下环境温度为 21℃) 测量。发明人发现, 一般情况下, 当手中的膜的厚度为 5-200 μm 时, 可得到满意的结果。当聚合物膜的厚度为 10-100 μm 时通常得到最优选的结果。

而且, 本发明中用到的聚合物优选相对粘度为 2.0-4.0, 更优选 2.5-3.5, 因为这样的聚合物将好的物理性能和易挤出性结合起来。

在本发明的框架中, 用到的海水的定义是取自北海的海水。

相对粘度的测定:

相对粘度 (η_{rel}) 是根据 ISO1628/1 (1984) 在 Ubbelohde 粘度计中, 在 1g 聚合物溶于 25℃ 的 100g 间甲酚的溶液中测定的。该溶液必须这样制备, 即, 在溶解过程中避免聚合物的降解。对于共聚酯酰胺, 建议通过在 90℃ 下将 1g 聚合物在 100g 间甲酚中溶解制得溶液 (这用大约 40 分钟)。对于醚-酯共聚合物 (下面有一个比较实施例), 溶液优选在 135℃ 下通过将 1g 聚合物在 100g 间甲酚中溶解而制得 (这用大约 15 分钟)。

具体实施方式

现在通过下面的非限定性实施例描述本发明。

实施例 I: 共聚酯酯和本发明的共聚酯酰胺之间的比较

测试下面的样品:

1. 聚酯酯样品 (PEE): 由 70% 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 和 30% 聚乙二醇 (PEG) 4000 组成。而且它们还包含 0.5% 的酚类稳定剂, 即, 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基) 苯。样品的厚度为 10 μm 。

2. 依据本发明的共聚酯酰胺 (PEA) 样品, 从下述材料制得

(i) 50wt% 的 ϵ -己内酰胺,

(ii) 25wt% 的含有 2-氨基丙基封端基的分子量约 2000 (Jeffamine D2000 ex Huntsman) 的聚(氧化丙烯),

(iii) 25wt% 的含有 2-氨基丙基封端基的分子量约 2000 (Jeffamine ED2003 ex Huntsman) 的聚(氧化乙烯),

以 ϵ -己内酰胺、PPO 和 PEO 的总重量为基准; 和

(iv) 以 PPO 和 PEO 的总摩尔量为基准, 等摩尔量的己二酸。而且, 它们包括 0.5% 非封端剂(微滑石)和 0.5% 上述的酚类稳定剂。样品的厚度为 10 μm 。

将装有水冷却器的一个容器充满海水。海水通过加热盘加热到 60℃。该容

器用黑色的绝缘材料绝缘。磁搅拌海水。在该容器中放置一不锈钢支架，其上放置要被测试的尺寸为 $25\text{cm} \times 5\text{cm} \times 10\mu\text{m}$ 的聚合物膜。一定时间间隔后，取出样品，用水冲洗， 80°C 下减压干燥 16 小时，然后测量它的相对粘度。这些测量结果见表 1。

表 1

时间 (周)	相对粘度	
	PEE	PEA (依据本发明)
0	3.53	2.74
3	1.79	—
6	1.50	—
12	—	3.05
23	—	2.93
31	—	2.99

(— = 没有测量)

六周后，聚醚酯样品分解（肉眼观察），因此测量结束。相比之下，本发明的膜在整个试验中表现出基本恒定的相对粘度。

实施例 II：其中聚醚和（聚）酰胺链段通过酯桥键合的共聚醚酰胺（PEBAX）和依据本发明的共聚醚酰胺（聚醚和（聚）酰胺链段是通过酰胺桥键合的）之间的比较。

测量下面的样品：

1. PEBAX[®]，它是聚醚嵌段聚酰胺，商购于 Atochem。样品由 66wt% 的聚酰胺 11 或 12 及 34wt% 的聚氧化乙烯，以聚氧化乙烯、聚酰胺的总重量为基准，以及还包括二酸。与本发明的共聚醚酰胺相反，该聚醚和聚酰胺链段通过酯桥键合（本发明中的术语，在 PEBAX 中，单元（III）于是由 $-\text{O}-\text{G}-\text{O}-$ 组成，而不是 $-\text{HN}-\text{G}-\text{NH}-$ ）。
2. 根据本发明的共聚醚酰胺（PEA）样品，包括
 - (i) 60wt% 的 ϵ -己内酰胺，

- (ii) 20wt%的含有2-氨基丙基封端基的分子量约2000 (Jeffamine D2000 ex Huntsman)的聚(氧化丙烯),
 - (iii) 20wt%的含有2-氨基丙基封端基的分子量约2000(Jeffamine ED2003 ex Huntsman)的聚(氧化乙烯),
- 以ε-己内酰胺、PPO和PEO的总重量为基准; 和
- (iv) 以PPO和PEO的总摩尔量为基准的等摩尔量的己二酸; 和
 - (v) 如实施例I所述的0.5%非封端剂(微滑石)和0.5%的酚类稳定剂.
- 样品的厚度为15 μ m.
- 相对粘度测量如实施例I所述. 这些测量结果见表2.

表 2

时间 (周)	相对粘度	
	PEBAX®	依据本发明的 PEA
0	3.10	3.29
4	2.80	-
11	-	3.17
23	-	2.95

(- = 没有测量到)

于是, 在4周内 PEBAX®相对粘度降低了约10%, 然而本发明的共聚醚酰胺只是大约23周后达到相同数量级的粘度降低.

实施例III: 依据本发明的灌溉底板

在 Colback T 100 型 (100g/m², 由 Akzo Nobel Industrial Nonwovens 生产) 无纺织物上通过挤出涂覆得到平均厚度为 40 μ m 的实施例 I 的共聚醚酰胺膜.

在它的边缘 (和在聚醚酰胺的一侧), 将得到的复合膜同厚度为 300 μ m、长度和宽相同的黑 PVC 膜粘合在一起 (Beiersdorf strip No. 8401). 以这种方式形成了由二层组成的底板, 底层由水蒸气可透过层组成. 顶层由不可透过层组成. 然后给底板安装供给和排出喷头.

在尺寸为 1m^2 的沙盒中, 通过许多灯用 $\sim 1000\text{kW}/\text{m}^2$ 的模拟太阳能输入值进行试验. 升高水的温度到 $60\sim 80^\circ\text{C}$, 对于一天 12 小时 (12 个小时黑暗), 得到估计的淡水产出, 平均为 $31/\text{m}^2/\text{天}$. 在干燥的地区, 有较多晴朗的日子 (每年 >300 天) 和较少的降水量, 它每年每 m^2 能产出大约 $1.0-1.3\text{m}^3$ 水. 一般认为有效的灌溉是每年每 m^2 要求大约 0.5m^3 水.

底板可以长带的形式放置在一排排植物间. 利用这样的底板, 土地的 50% 覆盖率就可提供充足的灌溉.