

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240790**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430086**

(22) Data zgłoszenia: **03.06.2019**

(51) Int.Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania membran z polieterosulfonu modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.12.2020 BUP 26/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
06.06.2022 WUP 23/22

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SYLWIA MOZIA, Bezzecze, PL
PAULINA SIENKIEWICZ, Szczecin, PL
ADAM CZYŻEWSKI, Szczecin, PL
KACPER SZYMAŃSKI, Szczecin, PL
DOMINIKA DAROWNA, Świnoujście, PL
ANTONI WALDEMAR MORAWSKI,
Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Monika Wielecka

PL 240790 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania membran z polieterosulfonu modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi.

Jednym z najistotniejszych problemów eksploatacyjnych związanych ze stosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych jest zjawisko blokowania membran (fouling). Fouling polega na akumulacji zawartych w strumieniu wody zanieczyszczeń na powierzchni lub wewnątrz porów membrany, co prowadzi do spadku strumienia permeatu, a zatem obniżenia wydajności procesu, jak również do skrócenia czasu życia membrany i wzrostu kosztów procesu.

W celu ograniczenia zjawiska blokowania, membrany poddaje się różnym modyfikacjom. Jedno z rozwiązań polega na wprowadzeniu w strukturę membrany nanomateriałów, takich jak: SiO₂ (J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, H. Wang, *J. Membrane Sci.* (2012) 423–424, 363–370), Al₂O₃ (J.C. Mierzwa, V. Arieta, M. Verlage, J. Carvalho, C.D. Vecitis, *Desalination* (2013) 314, 147–158), ZnO (H. Rajabi, N. Ghaemi, S. S. Madaeni, P. Daraei, B. Astinchap, S. Zinadini, S. H. Razavizadeh, *Appl. Surf. Sci.* (2015) 349, 66–77), nanocząstki srebra (A. Ananth, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, Y.S. Mok, T. Maatsura, *Colloid Surface A* (2014) 451, 151–160), nanocząstki miedzi (N. Akar, B. Asar, N. Dizge, I. Koyuncu, *J. Membrane Sci.* (2013) 437, 216–226) czy też nanorurki węglowe (E. Celik, H. Park, H. Choi, H. Choi, *Water Res.* 45 (2011) 274–282) i haloizytowe (H. Yu, Y. Zhang, X. Sun, J. Liu, H. Zhang, *Chem. Eng. J.* (2014) 237, 322–328).

W literaturze przedmiotu można również spotkać prace, w których jako modyfikatory wykorzystuje się nanorurki TiO₂ lub tytanianowe, oznaczane wspólnym akronimem TNT. Nanorurki TNT stosowano m.in. do otrzymania membran z polieterosulfonu (PES) przeznaczonych do próżniowej destylacji membranowej (H. Abdallah, A.F. Moustafa, A.A. AlAnezi, H.E.M. El-Sayed, *Desalination* 346 (2014) 30–36). Według przedstawionej metodyki proces przygotowania membrany obejmował przygotowanie roztworu błonotwórczego poprzez: (1) rozpuszczenie 10%mas. polimeru w *N*-metylopirolidonie (NMP), (2) rozpuszczenie 5%mas. tetrametylosiloksanu w acetonitrylu i dodanie 5%mas. TNT, (3) zmieszanie uzyskanych roztworów, (4) wylanie uzyskanego roztworu błonotwórczego na szklanej płytce i (5) zanurzenie całości w kąpieli żelującej. Metoda inwersji faz została również zastosowana przez Szymańskiego i in. (K. Szymański, P. Sienkiewicz, P. Zadrozny, S. Mozia „Wpływ zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran z polieterosulfonu” w: „Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018”, pr. zb. pod red. Z. Lendzion-Bieluń i D. Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2018; <http://www.wtiich.zut.edu.pl/EN/ptchem/iii-szczecinskie-sympozjum-mlodych-chemikow.html>) do otrzymania membran PES zawierających TNT dodatkowo pokryte nanocząstkami srebra (Ag-TNT). Zastosowano roztwór błonotwórczy o składzie: 15%mas. PES, 84%mas. *N,N*-dimetyloformamidu (DMF), 1%mas. poliwinylpirolidonu (PVP) i 1%mas. Ag-TNT. Padaki i in. (M. Padaki, D. Emadzadeh, T. Masturra, F. Ismail, *Desalination* (2015) 362, 141–150) opracowali sposób otrzymywania membran polisulfonowych (PSU) zawierających TNT, o podwyższonej odporności na blokowanie przez substancje organiczne. Według podanej metodyki jako roztwór błonotwórczy wykorzystano mieszaninę zawierającą 17,5%mas. PSU, 0,5%mas. PVP i od 0,1 do 0,5%mas. TNT w NMP. W pracy Sumisha i in. (A. Sumisha, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, D.P. Kumar, M.V. Shankar, *RSC Adv.* (2015) 5, 39464) opisano metodę otrzymywania membran polieteroimidowych (PEI) modyfikowanych TNT, charakteryzujących się wysoką zdolnością do usuwania soli z wody. Proces przygotowania membran obejmował sporządzenie roztworu błonotwórczego stanowiącego mieszaninę 17,5%mas. PEI i 0,5%mas. TNT w NMP. Tak przygotowany roztwór błonotwórczy wylewano na płytce szklanej za pomocą aplikatora i zanurzano w kąpieli wodnej. Z opisu zgłoszenia wynalazku PL 419843 znany jest sposób otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi, metodą inwersji faz – wariant mokry, z użyciem polieterosulfonu, który charakteryzuje się tym, że polieterosulfon w ilości 15%mas. miesza się z rozpuszczalnikiem w postaci *N,N*-dimetyloformamidu oraz nanorurkami tytanianowymi jako modyfikatorem, w ilości od 0,5 do 2,0%mas. w stosunku do polieterosulfonu. Stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną, o średnicy wewnętrznej w zakresie 2,8 nm – 4,6 nm, a zewnętrznej 6,4 nm – 9,1 nm, o powierzchni właściwej $S_{BET} = 370\text{--}390\text{ m}^2/\text{g}$. Wykorzystując metodę inwersji faz jako nierozpuszczalnik stosuje się wodę destylowaną. W celu wymieszania nanorurek tytanianowych z rozpuszczalnikiem oraz polimerem stosuje się ultradźwięki. Z opisu zgłoszenia wynalazku PL 419844 znany jest sposób otrzymywania membran polimerowych

modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi, metodą inwersji faz – wariant mokry, z użyciem polieterosulfonu, który charakteryzuje się tym, że polieterosulfon w ilości 10–20%mas. miesza się z rozpuszczalnikiem w postaci *N,N*-dimetyloformamidu oraz nanorurkami tytanianowymi jako modyfikatorem w ilości od 2 do 10%mas. w stosunku do polieterosulfonu. Stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną, o średnicy wewnętrznej w zakresie 2,8 nm – 4,6 nm, a zewnętrznej 6,4 nm – 9,1 nm, o powierzchni właściwej $S_{BET} = 370\text{--}390\text{ m}^2/\text{g}$. Wykorzystując metodę inwersji faz jako nierozpuszczalnik stosuje się wodę destylowaną. W celu wymieszania nanorurek tytanianowych z rozpuszczalnikiem oraz polimerem stosuje się ultradźwięki.

Przytoczone przykłady wskazują, że membrany polimerowe zawierające TNT są przeważnie otrzymywane poprzez przygotowanie roztworu błonotwórczego składającego się z polimeru rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym oraz nanorurek TNT pełniących rolę modyfikatora. W nielicznych przypadkach skład roztworu obejmował również dodatek czynnika porotwórczego w postaci PVP.

Sposób wytwarzania membran z polieterosulfonu modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi, według wynalazku, metodą inwersji faz – wariant mokry, z wykorzystaniem *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika, z użyciem ultradźwięków, charakteryzuje się tym, że nanorurki tytanianowe rozprasza się w *N,N*-dimetyloformamidzie z dodatkiem dodecylosiarczanu sodu jako środka dyspergującego, otrzymaną zawieszynę łączy się z roztworem polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie, a powstały roztwór poddaje mieszanii na mieszadle magnetycznym, stosując prędkość 300 obr/min przez 2 godziny. Otrzymuje się roztwór błonotwórczy zawierający 15%mas. polieterosulfonu, 80–84,5%mas. *N,N*-dimetyloformamidu, 0,25–5%mas. dodecylosiarczanu sodu oraz 0,15%mas. nanorurek tytanianowych, który wylewa się na płytę i zanurza w nierozpuszczalniku uzyskując membranę. Proces wymieszania nanorurek tytanianowych z rozpuszczalnikiem i środkiem dyspergującym prowadzi się przy użyciu łaźni ultradźwiękowej o mocy 320 W, 40 kHz. Jako nierozpuszczalnik w metodzie inwersji faz stosuje się wodę. Stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną opisaną w publikacji *S. Mozia, E. Borowiak-Paleń, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A. W. Morawski, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 263–272*, wykorzystując jako prekursor komercyjny ditlenek tytanu Aeroxide® TiO₂ P25.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymanie membran o podwyższonej odporności na blokowanie przez substancje organiczne (fouling). Zastosowanie dodecylosiarczanu sodu umożliwiło poprawę dyspersji TNT w strukturze membrany, wskutek czego otrzymano membrany zawierające mniejsze, bardziej równomiernie rozproszone aglomeraty TNT niż w przypadku membran bez dodatku SDS jako środka dyspergującego. Efektem zastosowania SDS jako dysperganta jest ponadto zwiększenie hydrofilowości membran, co ma korzystny wpływ na ich przepuszczalność, jak również odporność na blokowanie przez zanieczyszczenia organiczne. Korzyści wynikające z proponowanej modyfikacji przekładają się zatem na zwiększenie wydajności procesu filtracji (wyższe strumienie permeatu), jak również ograniczenie częstotliwości czyszczenia membran (ograniczenie foulingu).

Sposób według wynalazku bliżej objaśniony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Membranę PES/1%TNT/0,25%SDS otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu, *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika polimeru, wody demineralizowanej jako nierozpuszczalnika, nanorurek tytanianowych jako modyfikatora oraz dodecylosiarczanu sodu jako czynnika dyspergującego nanocząstki. Nanorurki otrzymano metodą hydrotermalną opisaną w (*S. Mozia, E. Borowiak-Paleń, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A. W. Morawski, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 263–272*), wykorzystując jako prekursor komercyjny ditlenek tytanu Aeroxide® TiO₂ P25. Do naczynia teflonowego dodano 2 g TiO₂ i 60 cm³ 10 mol/dm³ roztworu NaOH, po czym mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 1 h, a następnie umieszczono w autoklawie na czas 24 h w temperaturze 140°C. Uzyskaną zawieszynę płukano wodą ultraczystą i 0,1 mol/dm³ roztworem HCl, po czym suszono w 80°C.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono 0,0418 g TNT, 0,0694 g środka dyspergującego oraz 10 cm³ rozpuszczalnika. Zawieszynę poddano działaniu ultradźwięków przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (Polsonic Sonic-6D, 320 W, 40 kHz) przez 0,5 h w celu dyspersji TNT w rozpuszczalniku. Otrzymaną dyspersję TNT energicznie dodano do uprzednio przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu PES (4,18 g) w DMF (15 cm³) oraz całość wymieszano stosując prędkość 300 obr/min przez 2 h. Tak przygotowaną mieszaninę pozostawiono do odgazowania, a następnie wylano w postaci filmu na szklanej płycie wykorzystując automatyczny aplikator wyposażony

w nóż o szczelinie 0,1 mm. Płytę z filmem zanurzano w kąpeli wodnej o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ i przechowywano w nierozpuszczalniku przez 24 h w celu wymycia pozostałości rozpuszczalnika.

Do określenia odporności na blokowanie membrany PES/1%TNT/0,25%SDS zastosowano instalację do ultrafiltracji wyposażoną w moduł membranowy ze stali nierdzewnej, pompę tłokową oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie regulowano za pomocą zaworu iglicowego. Roztwór zasilający (nadawa) kierowany był do modułu membranowego ulegając podziałowi na dwa strumienie: permeat i retentat. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 0,1 \text{ MPa}$. Temperaturę nadawy utrzymywano na poziomie $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Podczas procesu ultrafiltracji wody demineralizowanej o przewodności $0,066 \mu\text{S/cm}$ (Elix 3, Millipore) mierzono maksymalny strumień permeatu (J_{max}). Odporność membran na fouling określano na podstawie wartości strumienia permeatu uzyskanych podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej (J_{AW}). Stężenie roztworu wynosiło $0,1 \text{ g/dm}^3$. Oznaczeń zawartości surowiczej albuminy wołowej (AW) w nadawie i permeacie dokonano mierząc stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) za pomocą analizatora węgla organicznego.

Dla porównania przeprowadzono również badania membrany z polieterosulfonu przygotowanej według tego samego sposobu, jednak niezawierającej nanorurek tytanianowych oraz dodecylosiarczanu sodu (PES/0%TNT/0%SDS).

W czasie procesu ultrafiltracji roztworu albuminy wołowej przez membranę PES-/1%TNT/0,25%SDS strumień permeatu (J_{AW}) obniżył się o 69% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AW} obniżył się o 80%.

Przykład 2

Membranę PES/1%TNT/1%SDS otrzymano metodą inwersji faz jak w przykładzie pierwszym z tym, że w celu przygotowania roztworu błonotwórczego do pierwszej szklanej butelki wprowadzono 0,0421 g TNT, 0,2782 g środka dyspergującego oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika, a w drugiej szklanej butelce rozpuszczono 4,21 g PES w 15 cm^3 DMF.

Membranę PES/1%TNT/1%SDS poddano badaniom właściwości antyfoulingowych według procedury opisanej w przykładzie pierwszym. W czasie procesu ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej przez membranę PES/1 %TNT/1%SDS strumień permeatu (J_{AW}) obniżył się o 59% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AW} obniżył się o 80%.

Przykład 3

Membranę PES/1%TNT/2,5%SDS otrzymano metodą inwersji faz jak w przykładzie pierwszym z tym, że w celu przygotowania roztworu błonotwórczego do pierwszej szklanej butelki wprowadzono 0,0429 g TNT, 0,6973 g środka dyspergującego oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika, a w drugiej szklanej butelce rozpuszczono 4,29 g PES w 15 cm^3 DMF.

Membranę PES/1%TNT/2,5%SDS poddano badaniom właściwości antyfoulingowych według procedury opisanej w przykładzie pierwszym. W czasie procesu ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej przez membranę PES/1%TNT/2,5%SDS strumień permeatu (J_{AW}) obniżył się o 71% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AW} obniżył się o 80%.

Przykład 4

Membranę PES/1%TNT/5%SDS otrzymano metodą inwersji faz jak w przykładzie pierwszym z tym, że w celu przygotowania roztworu błonotwórczego do pierwszej szklanej butelki wprowadzono 0,0443 g TNT, 1,4013 g środka dyspergującego oraz 10 cm^3 rozpuszczalnika, a w drugiej szklanej butelce rozpuszczono 4,43 g PES w 15 cm^3 DMF.

Membranę PES/1%TNT/5%SDS poddano badaniom właściwości antyfoulingowych według procedury opisanej w przykładzie pierwszym. W czasie procesu ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej przez membranę PES/1%TNT/5%SDS strumień permeatu (J_{AW}) obniżył się o 65% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AW} obniżył się o 80%.

Przykład 5

Membranę PES/1%TNT/1%SDS otrzymaną jak w przykładzie drugim, poddano badaniom odporności na blokowanie według procedury opisanej w przykładzie pierwszym z tym, że zastosowano roztwór alginianu sodu ($0,1 \text{ g/dm}^3$). Oznaczeń zawartości alginianu sodu (AS) w nadawie i permeacie dokonano mierząc stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) za pomocą analizatora węgla organicznego.

W czasie procesu ultrafiltracji roztworu alginianu sodu przez membranę PES/1%TNT/1%SDS strumień permeatu (J_{AS}) obniżył się o 40% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AS} obniżył się o 68%.

Przykład 6

Membranę PES/1%TNT/5%SDS otrzymaną jak w przykładzie czwartym, poddano badaniom odporności na blokowanie według procedury opisanej w przykładzie piątym.

W czasie procesu ultrafiltracji roztworu alginianu sodu przez membranę PES/1%TNT/5%SDS strumień permeatu (J_{AS}) obniżył się o 52% w stosunku do wartości strumienia mierzonego w odniesieniu do wody (J_{max}). Spadek ten był mniejszy niż w przypadku membrany PES/0%TNT/0%SDS, gdzie strumień permeatu J_{AS} obniżył się o 68%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania membran z polieterosulfonu modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi, metodą inwersji faz – wariant mokry, z wykorzystaniem *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika, z użyciem ultradźwięków, **znamienny tym**, że nanorurki tytanianowe rozprasa się w *N,N*-dimetyloformamidzie z dodatkiem dodecylosiarczanu sodu jako środka dyspergującego, otrzymaną zawiesinę łączy się z roztworem polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie, a powstały roztwór poddaje mieszaniu na mieszadle magnetycznym, stosując prędkość 300 obr/min przez 2 godziny i otrzymuje się roztwór błonotwórczy zawierający 15% masowych polieterosulfonu, 80–84,5% masowych *N,N*-dimetyloformamidu, 0,25–5% masowych dodecylosiarczanu sodu oraz 0,15% masowego nanorurek tytanianowych, który wylewa się na płytę i zanurza w nierozpuszczalniku uzyskując membranę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces wymieszania nanorurek tytanianowych z rozpuszczalnikiem i środkiem dyspergującym prowadzi się przy użyciu łaźni ultradźwiękowej o mocy 320 W, 40 kHz.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w metodzie inwersji faz jako nierozpuszczalnik stosuje się wodę.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną.