

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

B01D 69/04 (2006.01)

B01D 63/06 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

专利号 ZL 200710085257.1

[45] 授权公告日 2010年3月17日

[11] 授权公告号 CN 100594054C

[22] 申请日 2003.10.23

[21] 申请号 200710085257.1

分案原申请号 200310124868.4

[30] 优先权

[32] 2002.10.23 [33] JP [31] 308606/02

[73] 专利权人 住友电工超效能高分子股份有限公司

地址 日本大阪府

[72] 发明人 森田彻 井田清志 船津始

[56] 参考文献

JP63-28406A 1988.2.6

JP4-3607Y2 1992.2.4

JP2000-107758A 2000.4.18

JP6-106037A 1994.4.19

审查员 尹俊峰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋莉 贾静环

权利要求书1页 说明书20页 附图12页

[54] 发明名称

多孔多层中空纤维、过滤模块和多孔多层中空纤维的制造方法

[57] 摘要

一种用于外侧压滤的多孔多层中空纤维由多层制成，该多层包括由扩展多孔聚四氟乙烯管的厚度构成的支撑层和在支撑层外表面上提供的过滤层，其中过滤层中由纤维性骨架围绕的孔小于支撑层中的孔，设计过滤层外表面中围绕每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度(L)的平均值较小，使得(X)和(Y)落在XY平面上的范围内，其中(X)是在其中在0.1MPa的升高压力下进行过滤的情况下，当粒子俘获比等于或大于90%时捕集的粒子粒径，(Y)是指定为通过将(L)除以(X)获得的RFL的数值。因此，由于要分离的固体粒子并不进入孔，甚至在过滤高浊度溶液的情况下，孔也不发生堵塞和阻塞，从而可以防止由于时间过去的流速劣化。结果是，可以容易地通过进行回洗反过滤而恢复过滤性能和保持优异的过滤性能持续较长时间。

- 1.一种多孔多层中空纤维的制造方法，它包括如下步骤：
通过火焰处理，使多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面具有微观不均匀性；
在该多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面周围卷绕多孔扩展的树脂片；
在这样的卷绕过程之后或期间通过向其施加负荷，将该多孔扩展聚四氟乙烯管和该多孔扩展树脂片粘合在一起；
烧结这样的粘附管和树脂片以将它们联合成统一体。

多孔多层中空纤维、过滤模块和 多孔多层中空纤维的制造方法

本发明申请是基于申请日为 2003 年 10 月 23 日，申请号为 200310124868.4，发明名称为：“多孔多层中空纤维、过滤模块和多孔多层中空纤维的制造方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及多孔多层中空纤维(porous multilayered hollow fibers)和含有多孔多层中空纤维的过滤模块(filtration module)，以及制造多孔多层中空纤维的方法。特别地，本发明涉及多孔多层中空纤维过滤性能的改进，该纤维由多孔管如聚四氟乙烯构成，用于环境保护、药学和食品领域中固液分离处理的过滤设备。

背景技术

除优异的耐化学品性、耐热性、耐候性、阻燃性等以外，由聚四氟乙烯制成的多孔材料具有如非粘性和低摩擦系数的特性。同样，由于它们的多孔结构，它们不仅仅具有优异的渗透性和柔韧性，而且在细粒(fine particles)的捕捉和过滤中显示优异的性能。因此，在过去，由聚四氟乙烯制成的材料广泛用于如精细化学药物的过滤和排水加工的过滤器的领域。

更特别地，由于多孔聚四氟乙烯材料具有微观纤维性纹理，其中原纤维以三维网络的形式互连使得存在许多由纤维性骨架围绕的孔，其中骨架由节点和原纤维构成，所以它们成形为管状或片形式，用于各种过滤器、除氧器膜、防水膜等。同样，可以通过将多个由这种多孔聚四氟乙烯制造的管聚集模块化形式，而制备用于固液分离处理的过滤模块。

已经提出各种建议用于实现在这样的过滤模块中使用的多孔聚四氟乙烯过滤材料的高过滤性能。

例如，日本专利申请公开 H4-75044B 公开了管状过滤器，其中尝试由聚四氟乙烯制成的连续多孔膜达到过滤性能，并通过在由聚四氟乙烯制成的连

续多孔管外表面上卷绕-覆盖膜而改进管强度。此外，提出了其中多孔膜具有除去 $0.1\mu\text{m}$ 或更大的微小粒子的过滤性能的管形过滤器。

日本实用新型申请公开 H4-3607 提出了管状过滤器，该过滤器从它的内侧向外侧过滤流体，由多孔聚四氟乙烯管、孔度小于管的多孔聚四氟乙烯膜和聚四氟乙烯纱线的增强编织层构成。将膜螺旋卷绕，在轴向延伸过管子的外表面，并且在由这样的卷绕膜制成的层的外表面上提供增强编织层。

另外，在日本专利 No.3221095 中，本申请人提出了多孔多层中空纤维，其中通过热熔粘合将可渗透流体的片如多孔聚四氟乙烯片固定在多孔聚四氟乙烯管的内表面上。

在日本专利申请公开 H4-75044B 中公开的管形过滤器的缺点在于尽管过滤器具有除去 $0.1\mu\text{m}$ 或更大微小粒子的功能，但是由于多个小时的使用，多孔膜的孔逐渐被粒子填充，过滤性能随时间的流逝而劣化。

即，由于当它们在孔内部通过时，膜的孔捕集微小粒子，其中该孔被设计成相对足够大，以便达到一定程度的流速，所以这种构造的过滤器使得微小粒子不在多孔膜的表面除去，但 $0.1\mu\text{m}$ 微小粒子总体上由多孔膜除去。因此，尽管在使用的初始阶段中在过滤性能方面它是优异的，但由于堵塞随时间的流逝而发生，会导致过滤性能的劣化，所以它的缺点在于这样的良好性不能保持较长的时间。特别地，在过滤高浊度溶液的情况下由于堵塞快速发生，所以它是不利的。

一般情况下，由于孔由缠结的原纤维形成并且形状和尺寸会变化，所以难以确定孔的尺寸，进而多孔材料的性能通过在收集预定颗粒的效率方面的过滤精度来确定。

根据日本实用新型申请公开 H4-3607B，从具有更大孔尺寸的管子内表面向外进行过滤，完成预过滤，由卷绕膜层来保证过滤的精度。但是在过滤高浊度液体的情况下，不能去到外侧的大粒子堵塞了进行预过滤的多孔管内层的孔。因此，这样的堵塞降低了液体的渗透性。同样，提供作为最外层的纱的增强编织层并不有益于过滤性能，而是由于粒子进入编织层导致而降低了流速。

因此，使用多孔材料的膜过滤器的重要方面不仅仅是初始流速，而且还包括随时间的积累，固体粒子引起堵塞，进而由堵塞引起流速降低，随时间的流逝由固体粒子引起该堵塞。即，重要的是在使用一段时间之后，过滤性

能处于稳定状态。

根据日本专利 No.3221095, 通过统一管子的内侧与具有小孔度和高孔隙率的重叠多孔片, 改进了用于从内侧向外过滤的多孔多层中空纤维中的过滤性能。然而, 由于在通道内部发生阻塞, 过滤性能对于过滤高浊度液体是不够的。因此, 需要进一步的改进。

在使用这种多孔聚四氟乙烯管的过滤中, 一般进行回洗反过滤以除去粘到管的孔或内表面上的粒子, 以延长过滤寿命。然而, 在粒子不在过滤层表面, 而是贯穿包括管子厚度的整个过滤层的情况下, 不能容易地由回洗反过滤除去进入多孔管的孔内的粒子。

为防止粒子进入多孔管等的孔, 可以考虑降低在表面处的孔度。然而在此情况下, 由于扩展比降低, 不可避免地会降低孔隙率。因此, 缺点在于降低了流体的渗透性。

上述的这种多孔聚四氟乙烯管的缺点在于由于它们的形成使得简单地在平聚四氟乙烯管上卷绕聚四氟乙烯片, 所以在内部或外部压力、弯曲等方面的耐用性不足。为改进耐用性, 进行编织和穿线用于增强作用, 但由于其中会积累粒子(悬浮的固体粒子), 导致流速降低, 所以这样的增强是不利的。

发明内容

针对于上述问题而得到了本发明, 本发明的目的是提供多孔多层中空纤维和过滤模块, 其中在多孔材料的孔中并不发生因固体粒子而产生的堵塞, 即使过滤高浊度溶液, 它们也能够保持优异的过滤性能持续较长时间。根据本发明, 可以防止由于时间流逝的流速降低, 并可以容易地由回洗反过滤恢复过滤性能。本发明的另一个目的是提供制造多孔多层中空纤维的方法, 在多孔膜的内部或外部压力和弯曲性(bending)方面改进了纤维的耐用性。

为达到上述目的, 本发明提供了一种用于外侧压滤(outer side pressed filtration)的多孔多层中空纤维, 包括支撑层和在支撑层外表面上提供的过滤层, 该多孔多层中空纤维从中空纤维的外表面侧向内表面侧进行固液分离处理, 其中支撑层包括扩展多孔聚四氟乙烯管(expanded porous polytetrafluoroethylene tube)的整个厚度。在过滤层中由纤维性骨架围绕的孔小于支撑层中的那些孔, 其中的骨架由节点和原纤维形成, 设计过滤层外表

面中围绕每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度(L)的平均值,使得(X)和(Y)落在由在XY平面上将如下10个点作图而确定的范围内,其中(X)是在其中在0.1MPa的升高压力下进行压滤的情况下,当粒子俘获比(trapping ratio)等于或大于90%时捕集的粒子粒径(particle diameter), (Y)是指定为通过将(L)除以(X)获得的RFL(即相对原纤维长度)的数值,即, $(Y=L/X)$:
(X,Y)=(0.055,2)、(1,1.5)、(2,1)、(5,0.5)、(10,0.3)、(10,4)、(5,6)、(2,10)、(1,15)、(0.055,25)。

根据本发明的过滤模块由束形成,通过集束多个本发明的多孔多层中空纤维而制备该束,可用于外侧压滤或浸渍类型外侧加压抽滤。

根据本发明制备多孔多层中空纤维的制造方法,在多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面周围卷绕(lap)多孔扩展的树脂片,将该管外表面加工成不均匀性(uneven),在这样的卷绕过程之后或期间通过向其提供负荷(load),将多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片粘合在一起;烧结这样粘附的管和树脂片,并将它们联合成统一体。

根据本发明,在用于外侧压滤的多孔多层中空纤维中,其中外层起过滤层的作用,设计过滤层外表面中存在的孔的最大横截面尺寸适当地较小,使得在固液分离处理早期阶段之后的稳态中,要分离的固体粒子可以容易地从孔中由回洗反过滤除去,不是不可逆地在孔中捕集。即,设计孔的最大横截面尺寸,使得可以在过滤层表面处阻断溶液中的许多固体粒子,固体粒子不进入过滤层和支撑层中的孔中。因此,可以在过滤层的外表面拒绝大多数的固体粒子,从而可以防止固体粒子进入过滤层和支撑层中的孔中。

因此,由于固体粒子并不进入孔,所以可以防止由于时间流逝流速降低,甚至在过滤包括各种形状和宽分布尺寸的固体粒子的高浊度溶液,特别是包括平均直径较大的固体粒子的溶液的情况下,也不发生孔的堵塞和阻塞。

结果是,可以在达到稳态之后保持优异的过滤性能较长时间,在早期阶段和稳态之间流速的变化较小。另外,由于可以容易地除去粘合的固体粒子,所以可以容易地通过进行回洗反过滤、空气扩散、药物洗涤等恢复过滤性能。因此,本发明的多孔多层中空纤维适用于过滤器,该过滤器以几个月或几年的数量级的长时间被使用。

此外,由于通过熔融坚固地联合支撑层和过滤层,所以多孔多层中空纤维可长时间承受由回洗反过滤、空气扩散等引起的机械负荷。同样,由于多

孔多层中空纤维由具有优异耐化学品性的材料，如聚四氟乙烯制成，所以它可应用于包括强酸、强碱等溶液的过滤。它也具有优异的耐热性。

根据本发明的制造方法，由于向多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面赋予不均匀性，所以可以防止在管和卷绕在管子外表面周围的片之间的移位，并且由于在管子上重叠片期间或之后施加了负荷，所以可以防止片浮动。此外，由于在高于熔点的温度增强了管子和片的粘合的状态下，将之前未烧结的部分烧结，所以管子和片可以牢固地熔接在一起。因此，可以获得对内部或外部压力、弯曲等方面的足够的耐用性。

此外，本发明的过滤模块，使用了本发明的多孔多层中空纤维，它可进行高精度的过滤并具有优异的耐用性，可以有利地用于外侧压滤(outer side pressed filtration)或浸渍型抽滤(dip-type suction filtration)。因此，它可以合适地在如下方面中用于霉菌和混浊物质的脱除(酶和氨基酸的精制): 发酵工艺、动物细胞的培养、药学、发酵和食品领域、高浊度排放工艺、环境保护领域如废酸和废碱的加工等。

更具体地，它可用于如下方面中的流体-固体分离: 排放工艺、工业排放工艺(流体-固体分离)、工业用水的过滤、池水过滤、河水过滤、海水过滤、灌溉水过滤、食品工业中的用水过滤、产品澄清中的过滤、染色工业中的用水和染料溶液的过滤、酒、啤酒、葡萄酒等(特别是粗产品)的过滤、在药学和食品工业等中发酵罐中分离微生物、在反相渗透膜中用于水纯化工艺(包括海水的脱盐)的预处理过滤、在使用离子交换膜的工艺中的预处理过滤、在使用离子交换树脂的水纯化工艺中的预处理过滤等。

更具体地，本发明提供了

(1) 一种用于固液分离处理的外侧压滤的多孔多层中空纤维，过滤是从其外表面侧向内表面侧进行，该纤维包括

由扩展多孔聚四氟乙烯管的厚度构成的支撑层，以及在支撑层外表面上提供的过滤层，

其中过滤层中由纤维性骨架围绕的孔小于支撑层中的孔，并且

设计过滤层外表面中围绕每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度(L)的平均值，使得(X)和(Y)落在由在XY平面上将如下10个点作图而确定的范围内，其中(X)是在其中在0.1MPa的升高压力下进行过滤的情况下，当粒子俘获比等于或大于90%时捕集的粒子粒径，(Y)是指定为通过将(L)除以(X)获得

的 RFL 的数值, 即, $(Y=L/X)$: $(X,Y)=(0.055,2)$ 、 $(1,1.5)$ 、 $(2,1)$ 、 $(5,0.5)$ 、 $(10,0.3)$ 、 $(10,4)$ 、 $(5,6)$ 、 $(2,10)$ 、 $(1,15)$ 、 $(0.055,25)$ 。

(2) 根据项 1 的多孔多层中空纤维, 其中该过滤层包括通过单轴或双轴扩展树脂而形成的多孔片, 并且该过滤层粘附到该扩展多孔聚四氟乙烯管的外表面上, 从而构成多层物体。

(3) 根据项 1 或 2 的多孔多层中空纤维, 其中该过滤层由选自如下的树脂制成: 聚烯烃系树脂, 如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯系树脂。

(4) 根据项 1-3 任一项的多孔多层中空纤维, 其中该过滤层中孔的平均最大长度是该支撑层中孔平均最大长度的 1%-30%。

(5) 一种用于外侧压滤或浸渍型外侧加压抽滤的过滤模块, 包括由多个项 1-4 任一项的多孔多层中空纤维制成的束。

附图简述

图 1 显示在 (X,Y) 和区域 M 之间的关系, 其中 (X) 是当在 0.1MPa 的升高压力下进行过滤时, 在粒子俘获比等于或大于 90% 的情况下捕集的粒子粒径, (Y) 是 RFL (即相对原纤维长度), 它是通过将 (L) 除以 (X) 获得的数值, 其中 (L) 是过滤层外表面中围绕每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度。

图 2 是显示根据本发明的多孔多层中空纤维的结构示意图; 图 2(A) 是纤维的横截面, 图 2(B) 是纤维的透视图。

图 3 是显示多孔多层中空纤维轴向横截面的放大(100 倍)照片, 该纤维是本发明的实施例。

图 4 是显示靠近多孔多层中空纤维轴向横截面的内圆周部分的放大(500 倍)照片, 该纤维是本发明的实施例。

图 5 是显示固体粒子的示意图, 该粒子要经受流体-固体分离加工, 过滤层外表面中孔的最大横截面尺寸(1)。

图 6 是显示通过本发明多孔多层中空纤维的过滤状态的示意图。

图 7 是显示本发明过滤模块结构的实施例的示意图。

图 8 包括图(A), (B), (C)和(D)是显示本发明多孔多层中空纤维制造方法的示意图。

图 9 是根据本发明实施例和对比例, 显示在(X,Y)和区域 M 之间关系的图。

图 10 是用于本发明实施例和对比例的过滤模块的示意图。

图 11 是说明用于本发明实施例和对比例的过滤测试装置的结构示意图。

图 12 是显示实施例 1 和对比例 1 中过滤实验结果的图, 显示了在流逝的天数和跨膜压差之间的关系。

图 13 是显示实施例 2 和对比例 2 中过滤实验结果的图, 显示了在流逝的天数和跨膜压差之间的关系。

具体实施方式

在进行了深入的研究之后, 本发明人结果发现多孔材料中孔的堵塞由固体粒子引起, 这主要取决于过滤表面中存在的由纤维性骨架围绕的众多孔的最大横截面尺寸, 该过滤表面是过滤层的最外表面部分。同样, 发现在过去一些时间之后, 初始阶段中以及稳态中的流速, 对于长时间达到令人满意的过滤性能是重要的。

即, 扩展多孔材料如上述聚四氟乙烯材料具有微观纤维性纹理, 其中柔性纤维是以三维网络形式连接的并且存在着许多由纤维性骨架围绕的孔。发现由于由纤维性骨架围绕的许多孔具有纤细形状如狭缝形式, 所以为保证固体与液体的分离, 更好的是控制孔的最大横截面尺寸而不是过滤层中存在的孔的平均孔度(average pore size)和孔隙率(porosity)。特别地, 过滤层外表面中孔的最大横截面尺寸是重要的, 因此构造过滤层使得在过滤层的表面阻断固体粒子。在此使用的术语“孔的最大横截面尺寸(maximum cross dimension of a pore)”表示构成孔的空间部分的最大横截面尺寸, 即, 经过横截面连接孔的外圆周上两个点的最大长度, 其中孔由树脂部分和连接到其上的原纤维形成。

在常规多孔膜过滤器中, 过滤层具有一定的厚度使得可以在孔中陷入粒子, 其中整个过滤层以包括厚度的三维网络形式形成孔。因此, 随时间的流逝, 粒子逐渐在孔中积累, 引起堵塞, 导致整体上过滤层流速的劣化。相反, 在本发明用于外侧压滤的多孔多层中空纤维(其中外层充当过滤层)中, 如上所述地, 设计纤维性骨架的最大原纤维长度(L)的平均值适当地小一些(其中

每个骨架围绕着过滤层表面中的每个孔),使得在固液分离处理早期阶段之后的稳态中,要分离的固体粒子不会不可逆地进入孔中,并且可以容易地由回洗反过滤等除去。换言之,设定它,使得基本不出现在稳态中粒子不可逆捕集进入过滤层和支撑层孔中的这种状况,其中在稳态时,没有固液分离处理的早期阶段的流速在最好的过滤压力和回洗反过滤压力下的流速劣化。因此,可以在过滤层中外表面处拒绝大多数的固体粒子,不发生堵塞,所以可以保持液体的渗透性。

即,确定过滤层的结构使得 $RFL(Y)$ 是通过如下方式获得的数值:将纤维性骨架的最大原纤维长度(L)的平均值(μm)除以当在 0.1MPa 的升高压力下进行过滤时在粒子俘获比等于或大于 90% 情况下的捕集的粒子粒径(X)(μm),其中每个骨架围绕过滤层表面中的孔。进行了大量试验的结果是,本发明人发现当设定(L)使得(X)和(Y)落在由下述线围绕的区域 M 内,如图 1 所示通过在 XY 平面上连接如下 A 到 J 的 10 个点而形成所述线时,在固液分放处理早期阶段之后的稳态中,要分离的固体粒子并不捕集入孔中并且可以增强过滤性能: $(X,Y)=A(0.055,2)$ 、 $B(1,1.5)$ 、 $C(2,1)$ 、 $D(5,0.5)$ 、 $E(10,0.3)$ 、 $F(10,4)$ 、 $G(5,6)$ 、 $H(2,10)$ 、 $I(1,15)$ 、 $J(0.055,25)$ 。

在这样的情况下,即使过滤高浊度溶液,也可以在过滤层表面阻断许多固体粒子,固体粒子并不进入过滤层和支撑层中的孔中。因此,孔并不因堵塞而阻塞,过滤溶液可渗透入过滤层和支撑层,因此可以防止随着时间的流逝,流速劣化。因此,在早期状态和稳态之间的流速变化较小,甚至在达到稳态之后,也可以稳定地保持令人满意的过滤性能,持续较长时间。

同样,即使一些固体粒子粘合到过滤层的表面上,这样的固体粒子也并不进入过滤层和支撑层中,其可以容易地通过进行回洗反过滤而除去粘合的固体粒子,使得过滤性能能容易恢复。

一般情况下,由纤维性骨架围绕的每个孔的形状象狭缝,它在一个方向如轴向伸长。然而,它可以是网络结构、菱形的、椭圆的、圆形的等,可以合适地通过改变扩展比(expansion ratio)、加工方法等而变化。在此,孔的平均最大长度表示过滤层外表面中孔的最大横截面尺寸的平均值,它可以在扫描电镜(SEM)的图象上测量,扫描电镜放大了过滤层的外表面。

采用外侧压滤结构的原因在于:在内部压力过滤的情况下,在内层内表面处阻断固体粒子,在高浓度下,在多孔多层中空纤维的空穴中不可避免地

存在的固体粒子引起通道阻塞并且当过滤高浊度溶液时,降低中空纤维的流速。

优选,过滤层是由以上述多孔扩展聚四氟乙烯管和通过单轴或双轴向拉伸(uniaxially or biaxially drawing)树脂而生产的多孔片构成的多层,多孔片粘着性地卷绕在管子外表面上。

采用卷绕片结构用于过滤层外层的原因在于:多孔片容易进行单轴向或双轴向拉伸,使得表面中孔的形状和尺寸容易调节,并且当它是薄膜时,可以容易地堆叠。采用挤出模塑管作为支撑层作为内层,使得容易成形、具有足够强度的厚度,并且具有高孔隙率。如果支撑层和过滤层都在至少一个方向拉伸,并且这样的扩展可以在管子的轴向、圆周方向或径向进行对,就足够了。它可以在单轴方向或在两个方向,即轴向和圆周方向进行。可以按需要适当地设定扩展比:在挤出模塑管的情况下,对于轴向为50%-700%,对于圆周方向为5%-100%;在多孔片的情况下,对于纵向为50%-1000%,和对于横向为50%-2500%。特别地,当使用多孔片时,由于在横向的扩展容易,当它以管状形式卷绕时,因为圆周方向的强度可以改进,所以可以改进对由于空气扩散的膜变化(vibration)和由于回洗反过滤所带来的压力负荷的耐用性。

此外,由于一体化了由多孔扩展聚四氟乙烯制成的过滤层和支撑层,使得它们各自的孔彼此三维连通,所以可以达到优异的渗透性。可以一层或多层形式卷绕一个或多个多孔片以覆盖由多孔扩展聚四氟乙烯制成的管子的整个外表面,使得不发生泄漏。

优选,过滤层由选自如下的树脂形成:聚烯烃系树脂(polyolefin group resin),如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯系树脂。上述树脂容易进行扩展加工,耐化学品性优异,并且它们可以成形为与聚四氟乙烯一体的物体。特别地,从与构成支撑层的多孔扩展聚四氟乙烯的模塑性观点来看,过滤层也由构成支撑层的材料聚四氟乙烯制成。

优选,在过滤层外表面中大量存在的孔的平均最大长度小于支撑层中大量存在的孔的平均最大长度,支撑层中的孔每个由纤维性骨架围绕;过滤层中孔的平均最大长度是支撑层中孔的平均最大长度的1%-30%,前者越小,越好。因此,可以增强从外表面侧向内表面侧的渗透性。

优选,例如根据图象处理等方法,孔对过滤层整个表面面积的面积占据

率(areal occupation rate)是 40%-60%。即使孔的最大横截面尺寸较小,也可以有效地改进过滤性能而不降低流速,条件是孔的面积占据率基本很大。

优选过滤层的孔隙率是 50%-80%,支撑层的孔隙率是 50%-85%。在这样的情况下,可以更增强中空纤维从外表面侧向内表面侧的渗透性,保持与其强度的平衡。如果孔隙率太小,流速容易劣化,而如果孔隙率太大,强度容易降低。

过滤层的厚度优选是 5 μ m-100 μ m。这是由于如果它小于上述范围,过滤层难于形成,即使它大于该范围,也没有希望改进过滤性能。支撑层的厚度优选是 0.1mm-10mm。这使得能够在轴向、径向和圆周方向中都达到令人满意的强度,并且可以改进对内部或外部压力、弯曲等的耐用性。支撑层的该内径优选为 0.3mm-10mm。

由本发明多孔多层中空纤维制成的过滤模块可以一定的方式使用,使得可以将多个多孔多层中空纤维集束(bundle)成单元,其中在它们的末端由密封树脂密封多孔多层中空纤维间的间隙,并且根据需要在外管道中安放集束的单元,外管道和集束单元至少一端之间的间隙类似地由密封树脂密封。本发明多孔多层中空纤维的这种集束单元可优选用于外侧压滤或浸渍型外侧加压抽滤:在外管道中安放集束单元的情况下,前者是合适的,在不采用外管道用于安放集束单元的情况下,后者是合适的。

更具体地,它一般可适用于过滤,并且它特别有效地用于高浊度排放的加工。例如,在清洁水处理中,它可以与活性炭粉末结合使用。优选采用多孔多层中空纤维过滤由活性炭粉末吸收的非常微小的溶解的有机物和在吸收这样的溶解有机物之后的活性炭粉末。在污水纯化中,优选细菌在向其中引入污水的罐中繁殖,细菌溶解污水中的污染物进行清洁,然后,采用多孔多层中空纤维过滤细菌。在油水分离加工中,除去的油在各种机器和设备的清洗排水(洗涤溶液)中以油滴形式存在。同样,存在着洗涤剂与这样的清洗排水混合并以乳液存在的情况。这些可以有利地采用多孔多层中空纤维过滤以收集和再使用。

通过赋予多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面微小不均匀性,本发明的多孔中空纤维的制造方法能够防止多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片的移位。通过在重叠期间或之后在片上提供负荷,也可防止片浮动并增强它们的粘合。多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片可以是烧结的或未烧结

的。如果它们不是完全烧结的，通过在将它们较好粘合在一起的状态下烧结它们，它们可以更坚固地结合。因此，可以达到在内部或外部压力、弯曲等方面足够的耐用性。同样，由于不采用增强层如穿线(这会由固体粒子堵塞)，因此不存在由于时间流逝导致的流速劣化。通过在高于熔点的温度下烧结多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片，它们可以熔融和更坚固地联合。

优选由火焰处理提供多孔扩展聚四氟乙烯管外表面的微观不均匀性。这使得能够达到令人满意的不均匀性而没有对管子性能的不利影响。可以通过物理或化学措施，如激光辐射、等离子体辐射或氟碳聚合物系如四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物或全氟乙烯丙烯共聚物的分散，增强粘合。微观不均匀性优选可提供给多孔扩展聚四氟乙烯管的外表面，它可以是约20-200 μm ，部分和间断地形式。

至于在卷绕期间或之后向多孔扩展树脂片上提供负荷的方法，一个实施例是在重叠片之后将整个管通过模头(die)，并且如果可以均匀地施加合适的负荷而不引起多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片移位或被损害就足够了。

以下，参考附图，给出本发明某些实施方案的解释。

图2或图6显示根据本发明第一实施方案的多孔多层中空纤维10。

多孔多层中空纤维10由多层制成，该多层由支撑层11和过滤层12构成，支撑层是多孔扩展聚四氟乙烯管的厚度，在支撑层11的外表面11a上提供过滤层。更具体地，它具有两个层的一体化结构，该两个层由支撑层11和过滤层12制成，支撑层具有通过挤塑由多孔扩展聚四氟乙烯制成的管而得到的厚度，过滤层12由多孔扩展聚四氟乙烯片制成，过滤层12在支撑层11的外表面11a上卷绕为最外层。它用于外侧压滤，使得在多孔多层中空纤维10中，从过滤层12的外表面12a侧向支撑层11的内表面11b侧进行固液分离处理。

过滤层12和支撑层11，它们都由多孔聚四氟乙烯材料制成，具有包括柔性原纤维(flexible fibrils)f的微观纤维性纹理，该原纤维以三维网络彼此连接，含有众多孔11A和12A，这些孔由纤维性骨架围绕。支撑层11和过滤层12联合成单一体，其中各自的孔11A和12A三维连通，构成具有如下渗透性的结构：在多孔多层中空纤维10中，从过滤层12的外表面12a侧向支撑层11的内表面11b侧渗透。

图3是多孔多层中空纤维10轴向横截面(包括支撑层11的内表面)的放大照片(100倍)。照片上最外层的薄层是过滤层12的截面,在它以下的层是支撑层11的截面。照片下部是支撑层11的内表面11b。同样,图4是多孔多层中空纤维10轴向横截面的进一步放大照片(500倍)。过滤层12的截面显示在照片的上部,支撑层11的部分截面显示在照片的下部上。如图中所示,支撑层11的孔隙率和孔度大于过滤层12的那些,过滤层的孔度非常小。

尽管在由纤维性骨架围绕的孔11A和12A中混有各种形状,如狭缝形式、椭圆形状等,但主要存在与宽度方向相比,在纵向具有更大尺寸的狭缝形孔,这是由于分别构成支撑层11和过滤层12的聚四氟乙烯管和聚四氟乙烯片都延伸:更具体地,聚四氟乙烯管在管的一个轴向扩展500%,聚四氟乙烯片在两个方向扩展,在轴向扩展200%而在横向扩展1000%。

在本发明中,RFL(即相对原纤维长度)(Y)是由通过将纤维性骨架最大原纤维长度的在平均值(L)(μm)除以如下情况下捕集粒子的粒径(X)(μm)获得的数值,其中当在0.1MPa的升高压力下进行过滤时,粒子俘获比等于或大于90%,该骨架围绕过滤层12外表面12A中的每个孔。即,过滤层12的结构由($Y=L/X$)确定。

如图1所示,设定上述(L)使得(X)和(Y)落在区域M(由图中斜线指示的部分),其中以列举的顺序在XY平面上连接以下10个点A-J定义该区域:
(X,Y)=点A(0.055,2)、点B(1,1.5)、点C(2,1)、点D(5,0.5)、点E(10,0.3)、点F(10,4)、点G(5,6)、点H(2,10)、点I(1,15)、点J(0.055,25)。

因此,设计(L)为足够小,使得在固液分离处理早期阶段之后,在稳态中分离的固体粒子可不捕集入孔12A中。即,设定纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)到一定的长度,该骨架围绕过滤层12外表面12a中的各自孔12A,使得溶液中的许多固体粒子可以在过滤层12的外表面12a处被阻塞并且固体粒子会可逆地进入过滤层12的孔12A和支撑层11的孔11A中。

因此,设定围绕各自孔12A的纤维性骨架的最大原纤维长度平均平均值(L)等于或小于 $2.5\mu\text{m}$,该孔存在于过滤层12的外表面12a中,构造过滤层12使得粒子俘获比为90%,在这种情况下,在0.1MPa的升高压力下过滤珠状物,该珠状物是粒径(X)为 $0.2\mu\text{m}$ 的捕集粒子,RFL(Y)是12.5。
(X,Y)=(0.2,12.5)存在于区域M中。

相对于外表面12a的整个周围表面积,孔12A的面积占据率是过滤层

12 外表面 12a 中的 50%。支撑层 11 中存在的孔 11A 的平均最大长度是约 $20\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 。从电子显微图由手工计算或在图象处理程序中的计算，来计算纤维性骨架的面积占据率和最大原纤维长度的平均值(L)，该骨架围绕过滤层表面中的每个点。

设计过滤层 12 的孔隙率为 60%，支撑层 11 的孔隙率为 80%。过滤层 12 的厚度为 $60\mu\text{m}$ ，支撑层 11 的厚度为 0.5mm。管子的内径为 1mm。

第一实施方案的多孔多层中空纤维 10 是用于在排水中除去污垢成分的过滤膜，通过液固分离污垢成分而收集和分离的固体粒子的平均粒径为约 $0.1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 。

因此，多孔多层中空纤维 10 是用于压力过滤的多孔管，其中最外层是过滤层 12，如上所述设定纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)，该骨架围绕过滤层 12 的外表面 12a 中存在的每个孔 12A。因此，可以在过滤层 12 的外表面 12a 处拒绝溶液中的大多数固体粒子 S，防止固体粒子不可逆地进入过滤层 12 的孔 12A 和支撑层 11 的孔 11A。所以，并不发生堵塞，并且可以仅允许过滤液体通过过滤层 12 和支撑层 11 的内部。因此，可以防止伴随时间流逝导致的流速劣化，在早期阶段条件和稳态之间的流速变化几乎不发生，并且可以保持令人满意的过滤性能持续较长时间。

同样，可以容易地除去粘合到过滤层 12 外表面 12a 上的固体粒子 S 并在一定时间使用之后，通过进行回洗反过滤而恢复过滤性能，其中在回洗反过滤中流体从多孔多层中空纤维 10 的支撑层 11 的内表面 11b 侧流入过滤层 12 的外表面 12a 侧。

在上述实施方案中，构成过滤层的树脂是聚四氟乙烯。然而，它可以是选自如下的树脂：聚烯烃组树脂，如聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺或聚偏二氟乙烯组树脂。如果支撑层和过滤层两者都至少在一个轴向扩展，结合考虑扩展平衡，可以适当地进行一个或两个轴在管子轴向或圆周方向的扩展就足够了。过滤层可以由挤出模塑管制成。

图 7 显示过滤模块 20，它由集束单元构成，该单元由多个多孔多层中空纤维 10 制成。过滤模块 20 用于外侧压滤，具有由集束在一起的多个多孔多层中空纤维 10 制成的束 21。束 21 位于外管道 22 中，在多孔多层中空纤维 10 之间的间隙由密封树脂 23 在束 21 的两个边缘 21A 和 21B 密封。相似地，在外管道 22 和束 21 的两个边缘 21A 和 21B 之间的间隙由密封树脂 23 密封。

除开口中的密封部分以外, 过滤模块 20 的两端是开放的, 如由图中的箭头所示, 将要进行流体-固体分离处理的未过滤溶液从外管道 22 的侧面提供, 由多孔多层中空纤维 10 过滤, 同时通过其间流向束 21 的上端 21A 侧和束 21 的下端 21B 侧。已经除去固体粒子的过滤溶液通过多孔多层中空纤维 10 的内圆周流动, 从束 21 的上端 21A 侧和束 21 的下端侧 21B 的侧面排出。从在外管道 22 中提供的排出孔口排出包含固体粒子的液体, 如由图中箭头所示。同样, 可以使用由多个多孔多层中空纤维 10 制成的集束单元, 制备用于浸渍类型外侧加压抽滤的过滤模块。

如上所述, 过滤模块 20 装配有本发明的多个多孔多层中空纤维 10, 能够进行高精度过滤。它特别适于外侧压滤或浸渍类型抽滤。

以下, 参考图 8 详细描述本发明多孔多层中空纤维的制造方法。

首先, 制备由挤塑生产的多孔扩展聚四氟乙烯管 30。在给定扩展比下扩展多孔扩展聚四氟乙烯管 30 而不完全烧结管的外表面 30a。

通过向多孔扩展聚四氟乙烯管 30 外表面 30a 的整个表面施加火焰处理, 提供约 100 μ m 的微观不均匀性, 在不烧结外表面 30a 的状态下扩展该管。用火焰处理外表面 30a 的整个表面的火焰处理条件是丙烷气 1.2L/min, 空气 11L/min, 速度 1.7m/min。

然后, 制备多孔扩展树脂片 31。此多孔扩展片由聚四氟乙烯制成, 在给定扩展比下扩展而不完全烧结它。扩展多孔片 31 具有宽度 10mm 和厚度 30 μ m 的伸长矩形形状。

随后, 在多孔扩展聚四氟乙烯管 30 的外表面 30a 上螺旋地和以重叠方式卷绕未烧结的多孔扩展树脂片 31, 使得多孔扩展树脂片 31 覆盖外表面 30a 的整个表面。

在这样的卷绕工艺之后, 通过内径为 \varnothing 1.8mm 的模 35 放置由多孔聚四氟乙烯管 30 和多孔扩展树脂片 31 制成的堆叠体 32, 在管的径向向堆叠体 32 的整个圆周表面均匀地施加约 0.5kgf 的负荷, 使得片 31 和管 30 粘合在一起。

在这样的粘合状态下, 在 350 $^{\circ}$ C 下将多孔扩展聚四氟乙烯管 30 和多孔扩展树脂片 31 烧结 20 分钟, 350 $^{\circ}$ C 是大于多孔扩展聚四氟乙烯管 30 和多孔扩展树脂片 31 熔点的温度(聚四氟乙烯的熔点是约 327 $^{\circ}$ C), 使得它们完全联合。

如上所述, 由于已使多孔扩展聚四氟乙烯管 30 的外表面 30a 具有微观

不均匀性，所以并不发生孔发泡聚四氟乙烯管 30 和多孔扩展树脂片 31 的移位。此外，由于采用负荷的施加，达到令人满意的粘合，所以可以防止多孔扩展树脂片 31 的浮动。因此，可以在优异的粘合状态下联合它们。

例如，可以如下生产多孔扩展聚四氟乙烯管：通过挤塑等，向聚四氟乙烯细粉末中共混入流体润滑剂如石脑油，成形为管状形状，在不除去流体润滑剂或在由干燥脱除除去流体润滑剂之后，将它在至少一个轴向扩展。当在防止热收缩条件下，通过加热它到等于或大于约 327°C 的烧结温度烧结这种膨胀结构时，可以生产在强度改进并且孔直径为约 0.1-10 μm 的多孔扩展聚四氟乙烯管。关于多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展树脂片，可以使用已烧结的物质。

同样，多孔扩展聚四氟乙烯片可以由如下各种已知方法获得：①将通过糊剂挤出方法由聚四氟乙烯形成的未烧结体在小于熔点的温度下扩展，然后烧结；②将烧结的聚四氟乙烯成形体缓慢冷却，在增强其结晶之后，在给定扩展比下进行单轴扩展；③将通过糊剂挤出方法由聚四氟乙烯形成的未烧结体进行热处理，使得在差示扫描量热计的 DSC 曲线图上，不发生细粉末吸热峰的变化，成形体的比重等于或大于 2.0，此后将它在低于粉末熔点的温度下扩展；④将由聚四氟乙烯细粉末糊剂挤出生成的成形体在烧结之后，在结晶度方面由热处理增强，其中粉末的数均分子量等于或小于 1,000,000，然后将它在至少一个轴向扩展。如上所述，可以通过采用糊剂挤出机挤出、或采用压延辊压挤、或在挤出过程之后通过变平，达到片形式。当使用其它树脂时，可以采用相似的方法获得多孔扩展片。

优选，聚四氟乙烯细粉末的数均分子量等于或小于 500,000，更优选，2,000,000-20,000,000。在糊剂挤出方法中，优选通过向 100 重量份聚四氟乙烯中共混 15-40 重量份流体润滑剂进行挤出模塑。

至于扩展工艺，可以根据常用的方法由机械方式拉伸它们，以扩展片形式或管状的多孔材料。例如，在片的情况下，当从一个辊向另一个辊向上辊压它时，可以通过使卷取速度大于进料速率拉伸片，或以如下方式拉伸片：拉伸两个被抓紧的点之间的间隔，进行拉伸。对于管而言，容易在纵向(轴向)拉伸。此外，可以采用各种扩展方法，如多阶段拉伸、按序双轴拉伸、同时双轴拉伸进行扩展。一般在小于烧结体熔点的温度(约 0°C-300°C)下进行扩展。为获得具有相对大孔度和高孔隙率的多孔体，优选是在低温下扩展，

为获得具有相对小孔度的密集多孔体，优选是在高温下扩展。可以按原样地使用扩展多孔材料。当要求高尺寸稳定性时，可以将它在 200°C-300°C 的温度热处理约 1-30 分钟，同时通过保持扩展体的两端，或通过其它合适的方法，保持扩展的张力。可以在等于或大于细粉末熔点的温度下，例如，在约 350°C-550°C 的温度下，通过在加热炉中烧结而增强尺寸稳定性。如上所述，可以通过结合扩展温度条件、聚四氟乙烯结晶度和扩展比和其它因素等调节孔的最大横截面尺寸。

在上述实施方案中，使用两个片进行接近半圆的重叠。然而，可以使用一个或多于两个片。同样，可以在管子外圆周周围卷绕片一次或两次，过滤层可以由单层或多层形成。

如果在管子轴向单轴扩展多孔扩展树脂片，容易在管子外表面上卷绕多孔扩展树脂片。可以根据卷绕状况设定多孔扩展树脂片的形状，并且它可以通过相对于管子轴向螺旋卷绕而施加。

在上述实施方案中，在卷绕片的过程之后施加负荷。然而，可以通过向片施加张力，同时卷绕片而施加负荷。

以下，详细描述本发明多孔多层中空纤维的一些实施例和对比例。

(实施例 1)

生产根据本发明的多孔多层中空纤维。支撑层由内径为 1mm 和外径为 2mm、孔隙率为 80%、平均最大原纤维长度为 40 μ m 的多孔扩展聚四氟乙烯管制成。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径为 2 μ m 的珠状物用作捕集的粒子时，支撑层的捕捉性能是 90%。

用作过滤层的多孔扩展聚四氟乙烯片的厚度为 30 μ m，宽度为 10mm，孔隙率为 60%，纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)是 2.5 μ m，该骨架围绕过滤层外表面中的每个孔。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径(X)为 0.2 μ m 的珠状物用作捕集的粒子时，过滤层的捕捉性能是 90%。即，相对原纤维长度(RFL)是 12.5，(X,Y)=(0.2,12.5)在区域 M 中存在。

在专用的重叠设备中定形多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展聚四氟乙烯片。多孔扩展聚四氟乙烯管在 2m/分钟的线速度下前进，将多孔扩展聚四氟乙烯片连续重叠在管子周围，同时施加张力控制。在半重叠下进行重叠。

其后，将这样生产的产物通过隧道窑，其中环境空气温度设定 350°C，由热熔粘合将多孔扩展聚四氟乙烯管和多孔扩展聚四氟乙烯片联合，由此生

产多孔多层中空纤维。在成形之后整个多孔多层中空纤维的孔隙率是 68%。当采用 SEM 测量时，围绕过滤层外表面中每个孔的纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)是 2.5 μm 。多孔多层中空纤维的特性见下表 1。

(实施例 2)

生产根据本发明的多孔多层中空纤维。

用作为支撑层的多孔扩展聚四氟乙烯管的内径为 1mm、外径为 2mm、孔隙率为 80%，围绕过滤层外表面中每个孔的纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)是 40 μm 。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径为 2 μm 的珠状物用作捕集的粒子时，支撑层的捕捉性能是 90%。

用作为过滤层的多孔扩展聚四氟乙烯管的厚度为 30 μm 、宽度为 10mm、孔隙率为 75%，围绕孔的纤维性骨架最大原纤维长度的平均值(L)是 15 μm 。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径(X)为 5 μm 的珠状物用作捕集的粒子时，支撑层的捕捉性能是 90%。

即，RFL(Y)是 3，(X,Y)=(5,3)在区域 M 中存在。

(对比例 1)

用作一体膜过滤层的多孔扩展聚四氟乙烯的内径为 1mm、外径为 2mm、围绕过滤层外表面中每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)为 15 μm 。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径(X)为 0.2 μm 的珠状物用作捕集的粒子时，支撑层的捕捉性能是 90%。即，RFL(Y)是 75，(X,Y)=(0.2,75)位于区域 M 以外。

(对比例 2)

用作一体膜过滤层的多孔扩展聚四氟乙烯的内径为 1mm、外径为 2mm、孔隙率为 80%，纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)为 60 μm ，该骨架围绕过滤层外表面中的每个孔。在 0.1MPa 的过滤压力下，当粒径(X)为 5 μm 的珠状物(bead)用作捕集的粒子时，支撑层的捕捉性能是 90%。即，RFL(Y)是 12，(X,Y)=(5,12)位于区域 M 以外。

表 I

多孔多层中空纤维	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2
内径(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0

外径(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0
孔隙率(%)	68	45	75	80
平均最大原纤维长度(SEM)(μm)	2.5	15	15	60
起泡点(IPA)(kPa)	110	90	10	10

实施例 1 和 2 和对比例 1 和 2 中的每个(X,Y)数值和区域 M 之间的关系见图 9。

在实施例 1 和 2 中, (X,Y)的数值在区域 M 中存在。

如图 10 所示, 每个束 41 通过集束表 I 所示的 20 根多孔多层中空纤维 40 而制备, 在 41a 侧一端的由环氧树脂 42 将它们联合成一个收集束, 因此生产过滤模块 43。在另一端侧 41b, 由热密封提供密封物 44。

使用图 11 所示的过滤测试设备 50 就过滤模块 43 进行过滤实验, 其中使用各自的多孔多层中空纤维 40。过滤测试设备 50 具有如下结构: 其中将过滤模块 43 浸入提供到过滤罐 52 的未过滤溶液 51 内。将由过滤模块 43 过滤的溶液由吸入泵 53 吸入, 以从过滤罐 52 排出。

真空表 54 安装在吸入泵 53 和过滤模块 43 之间。空气扩散管 56 连接到风机 55 上, 浸入过滤罐 52 中, 使得它可将空气扩散入过滤罐 52 中未过滤溶液 51 内。

(实验 1)(实施例 1、对比例 1)

在如下条件下进行过滤测试: 规定的过滤流速是 0.3m/天, 水温度是 20°C-28°C(以后提及的图 12 的图显示 25°C 校正数值)。同样, 在一次/30 分钟的频率下, 以及在 100kPa 压力下每次进行回洗反过滤 30 秒。采用 20L/min 的空气量, 进行空气扩散一次/30 分钟。

(未过滤的溶液)

在如下条件下进行过滤处理: 向从净化设施取出的未处理的水中加入数量为 10mg/L 的活性炭, 以将未处理水中的溶解有机物吸附到其上。活性炭粉末的粒径是 5-10 μm 。同样, 间断加入次氯酸钠溶液(30mg/L)以防止细菌繁殖。

图 12 显示在过滤实验中过去的天数和跨膜压差(吸入力)之间的关系, 其中使用的是实施例 1 和对比例 1 的过滤模块。调节压力以通过实施定量流速操作(quantitative flow operation)达到恒定流速(0.3m/天)。当堵塞发生时, 跨膜压差的数值增加。至于处理水的性能, 未处理的水的浊度为 15, 在过滤处

理之后的过滤的水在两个实施例中显示 0 的浊度。

如表 I 和图 12 所示, 在实施例 1 的情况下, 围绕过滤层外表面中的每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)为 $2.5\mu\text{m}$, 即, 在早期阶段的流速劣化结束之后的稳态中, 基本不引起粒子不可逆地俘获入过滤层中孔中的长度。因此, 尽管跨膜压差的数值对于过滤开始之后约 8-10 天的初始时期相当大, 但此后跨膜压差恒定在大约 20kPa 的数值, 由此确认在一些时间过去之后保持稳定的令人满意的过滤性能。

另一方面, 在对比例 1 的情况下, 围绕孔的纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)为 $15\mu\text{m}$, 它是允许固体粒子进入孔中的足够大长度, 当过去数天之后跨膜压差的数值增加, 堵塞情况也随时间的过去逐渐恶化, 过滤性能的劣化较大。同样, 与对比例 1 相比, 实施例 1 的起泡点较大。

(实验 2)(实施例 2, 对比例 2)

至于过滤条件, 设计过滤流速以为 0.6m/天, 水温设定为 25°C - 27°C (以后提及的图 13 的图显示 25°C 校正数值)。在一次/30 分钟的频率下, 并在 100kPa 压力下进行回洗反过滤 30 秒。总是在 20L/min 的空气量下进行空气扩散。

(未过滤的溶液)

使用用于排水处理的活性污泥(sludge)(MLSS 10000mg/L)。

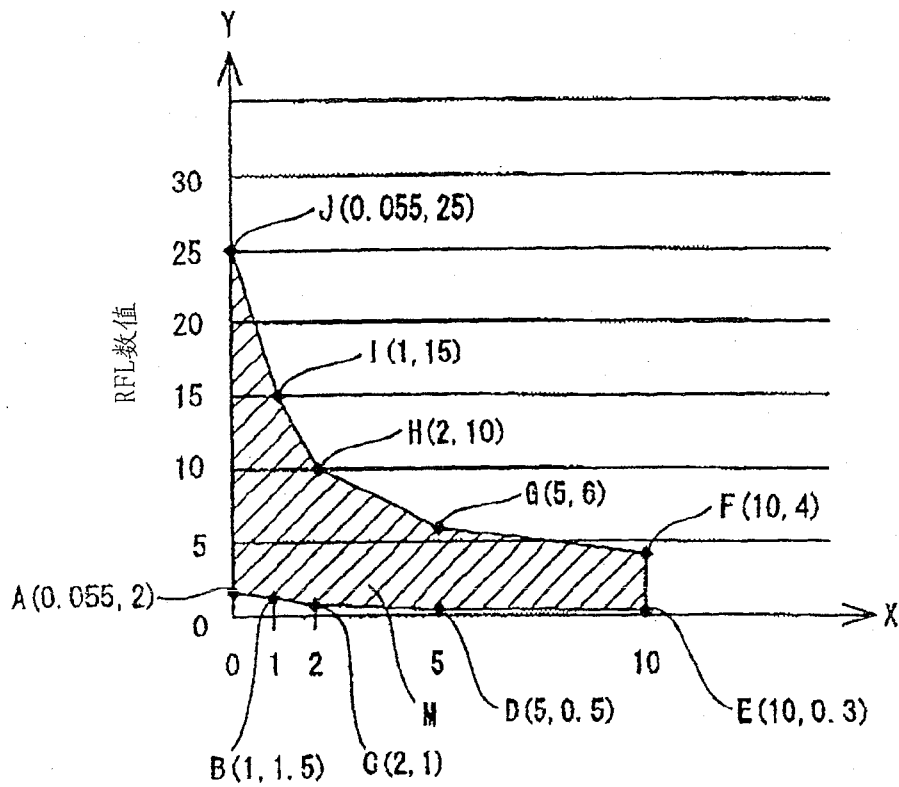
图 13 显示在过滤实验中过去的天数和跨膜压差(吸入力)之间的关系, 该实验使用实施例 2 和对比例 2 的过滤模块。

通过实施定量流操作来调节压力, 使得流速(0.6m/天)恒定。当堵塞发生时, 跨膜压差的数值增加。至于处理水的性能, 未处理的水的浊度为 20, 在过滤处理之后的过滤的水在两个实施例中显示 0 的浊度。

如表 I 和图 13 所示, 在实施例 2 的情况下, 将围绕过滤层外表面中的孔的纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)设定为 $15\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$ 是在早期阶段中流速劣化结束之后的稳态中, 不引起粒子不可逆地捕集入过滤层中孔中的长度。因此, 跨膜压差的数值对于过滤开始之后约 8-10 天的初始时期相当大, 但其后跨膜压差恒定在大约 30kPa 的数值。因此, 确认在一些时间过去之后稳定地达到令人满意的过滤性能。

另一方面, 在对比例 2 的情况下, 由于围绕过滤层外表面中的每个孔的纤维性骨架的最大原纤维长度平均值(L)为 $60\mu\text{m}$, 当过去数天之后固体粒子

进入孔中，跨膜压差的数值增加，堵塞随时间的过去逐渐劣化，因此过滤性能的劣化较大。与对比例 1 的该数值相比，实施例 1 的起泡点数值更大。



捕集粒子的粒径

图 1

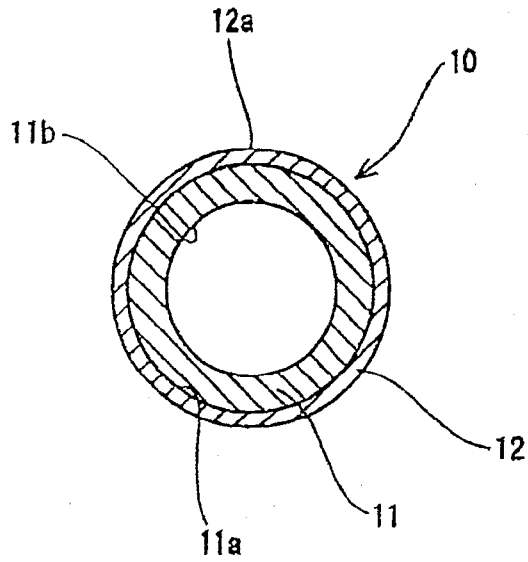


图 2A

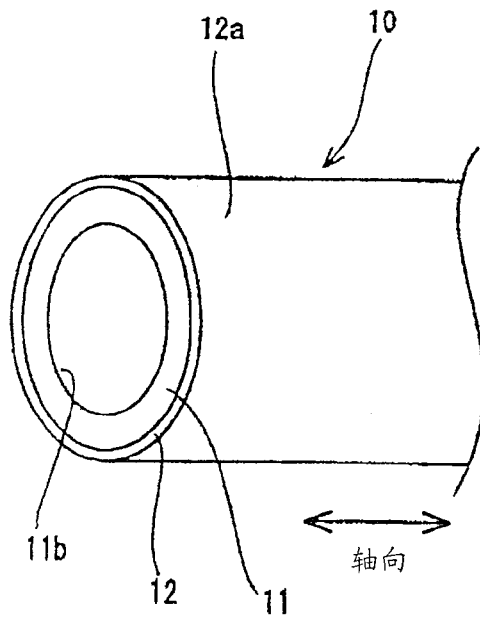


图 2B

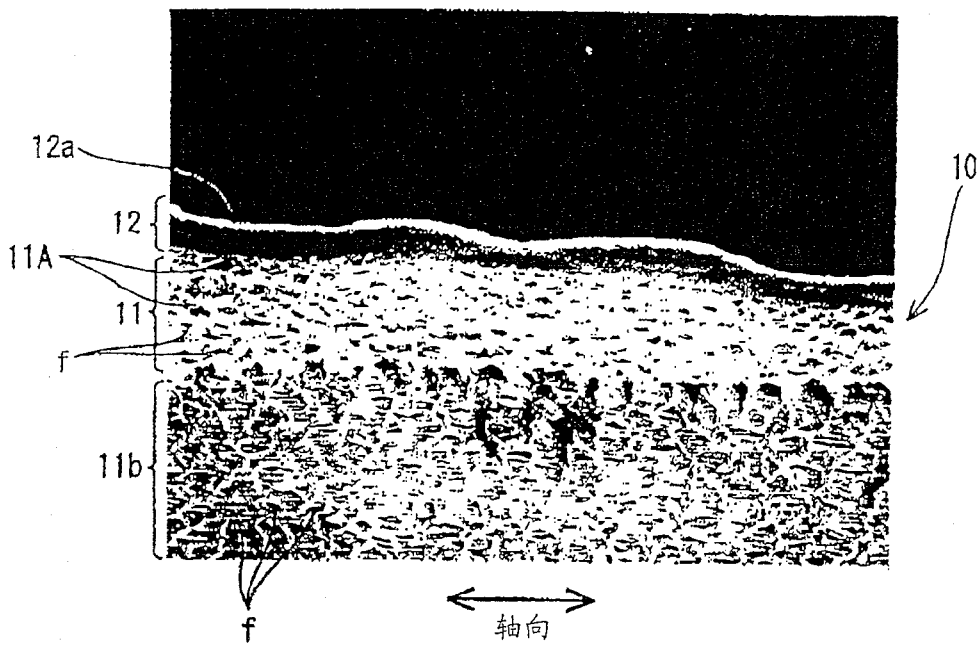


图 3

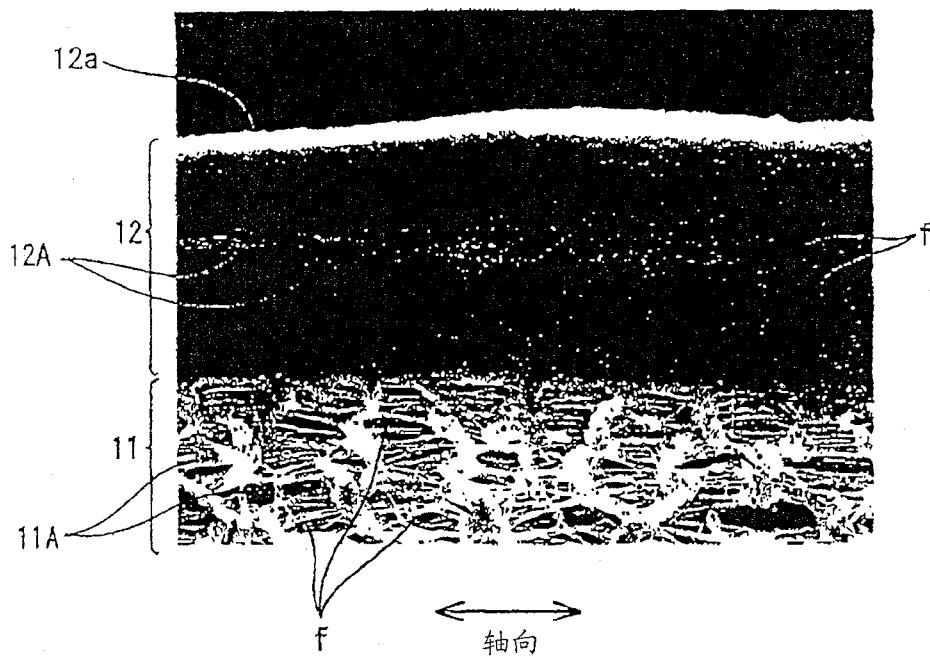


图 4

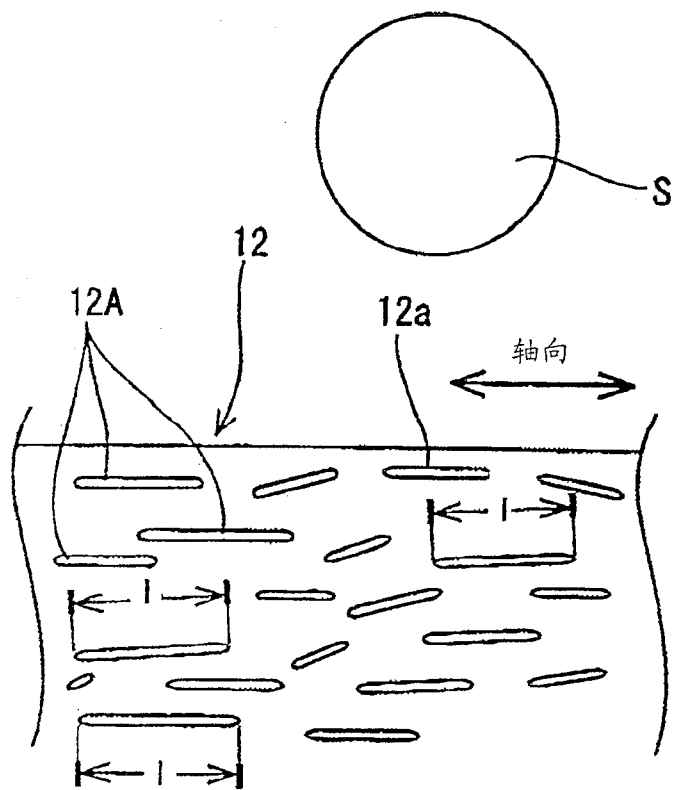


图 5

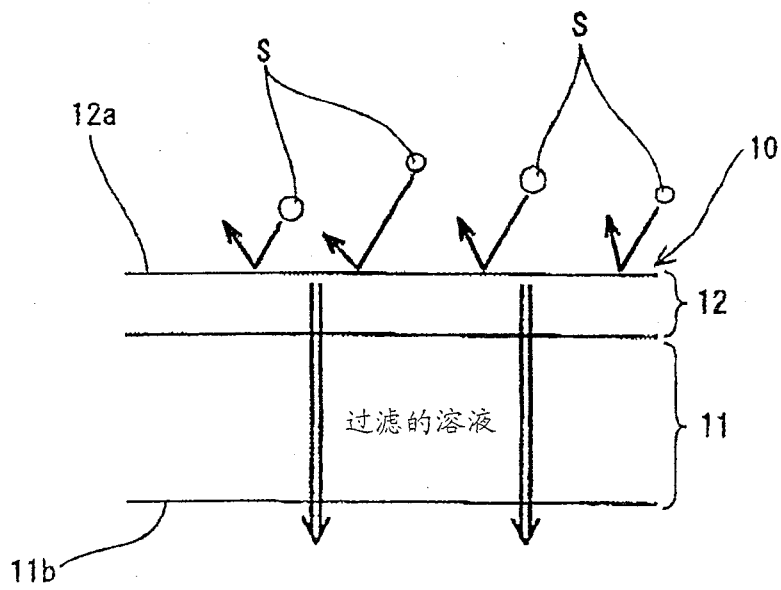


图 6

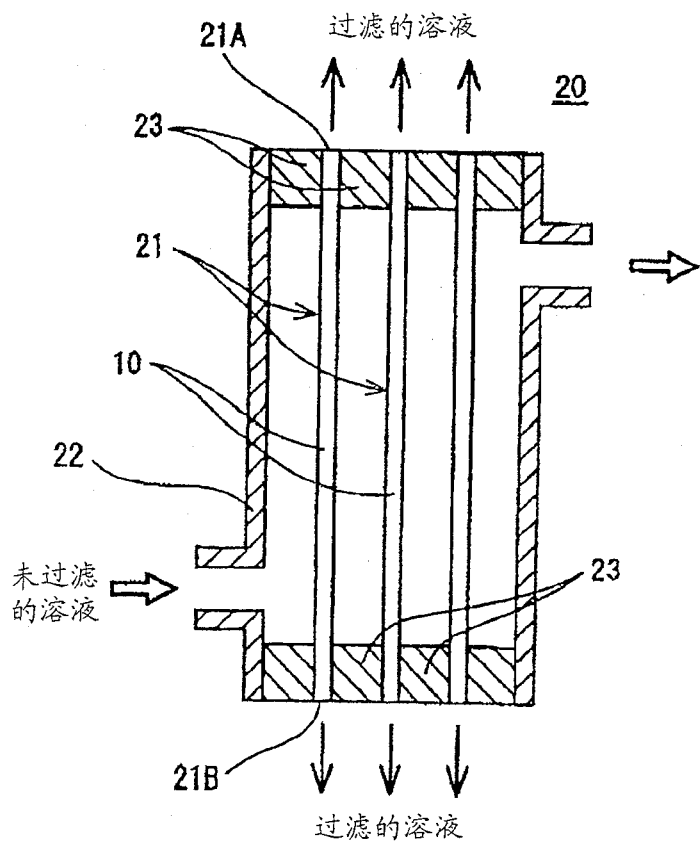


图 7

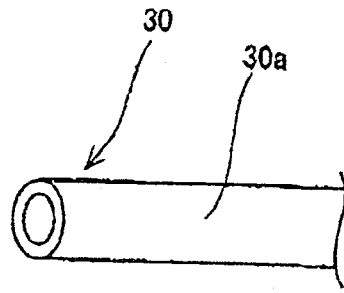


图 8A

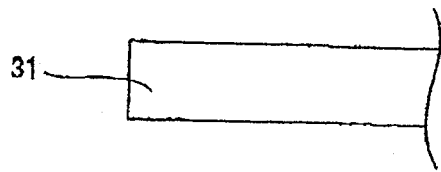


图 8B

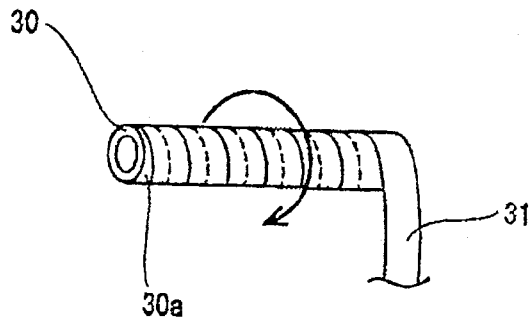


图 8C

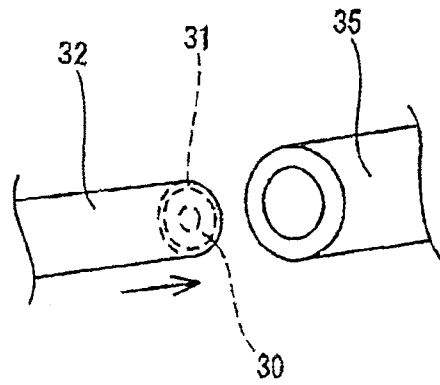


图 8D

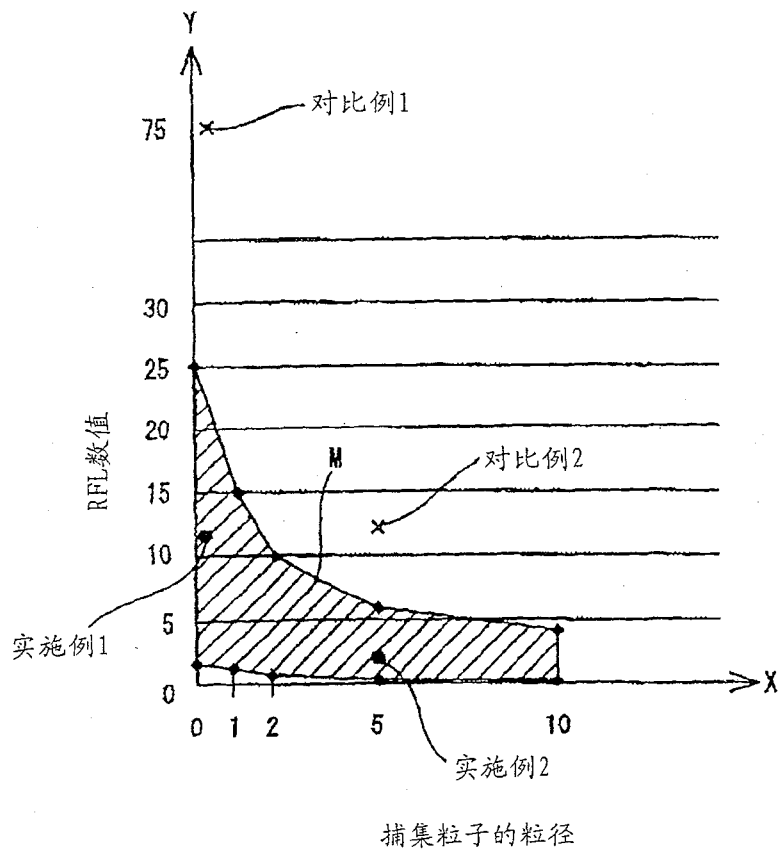


图 9

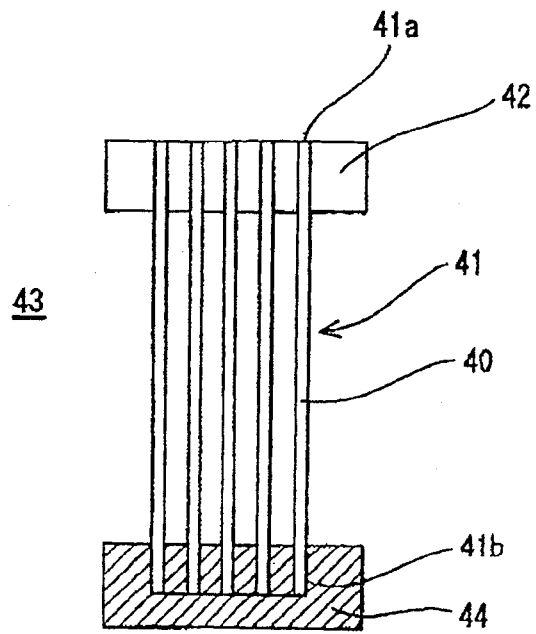


图 10

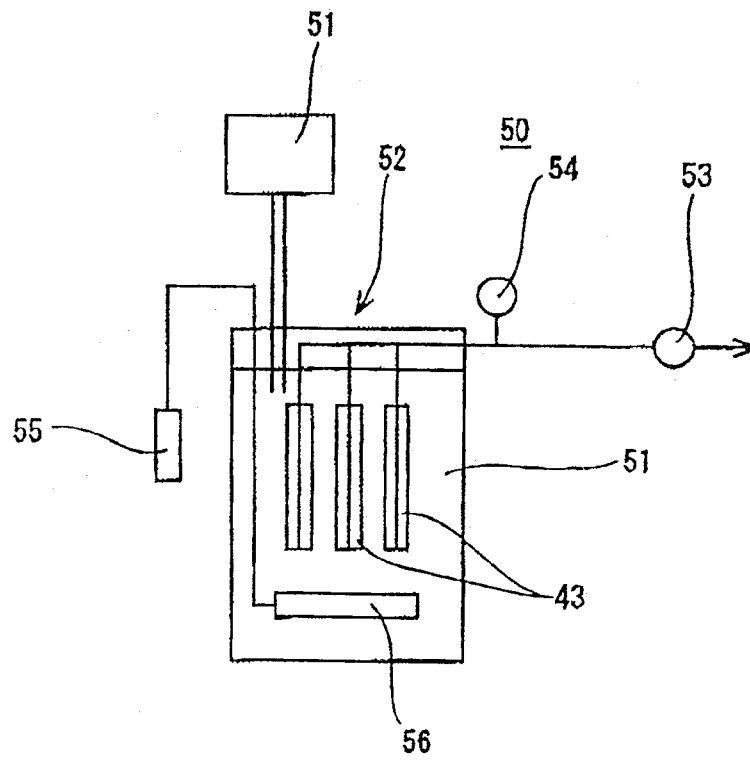


图 11

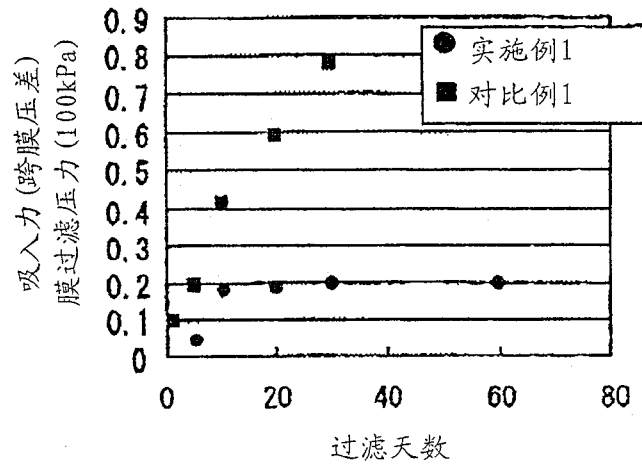


图 12

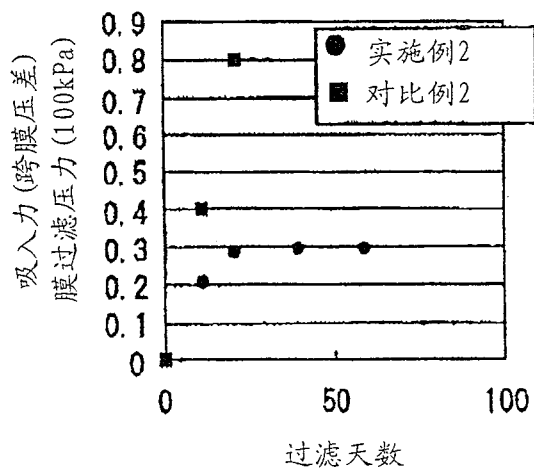


图 13