



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109890486 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 09

(21) 申请号 201780066963.3

(22) 申请日 2017.09.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109890486 A

(43) 申请公布日 2019.06.14

(30) 优先权数据
16191999.8 2016.10.01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/074922 2017.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/060510 EN 2018.04.05

(73) 专利权人 奥氏公司
地址 爱尔兰威斯基司

(72) 发明人 E·塞隆 M·西门斯 M·维兰
J·吉尼 N·库姆斯 W·拜恩
B·赫弗南

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
专利代理师 张全信 赵蓉民

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

G02F 3/20 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01)

B01D 65/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5470659 A, 1995.11.28

US 6656356 B2, 2003.12.02

CN 102107122 A, 2011.06.29

CN 202951406 U, 2013.05.29

CN 1166792 A, 1997.12.03

Tobias Luelf et al. Rope coiling spinning of curled and meandering hollow-fiber membranes.《Journal of Membrane Science》.2016,第506卷86-94.

Tobias Luelf et al. Rope coiling spinning of curled and meandering hollow-fiber membranes.《Journal of Membrane Science》.2016,第506卷86-94.

Xiaoqing Tian et al..Silicone Foam Addictive Manufacturing by Liquid Rope Coiling.《Procedia CIRP》.2017,第65卷196-201.

审查员 周春艳

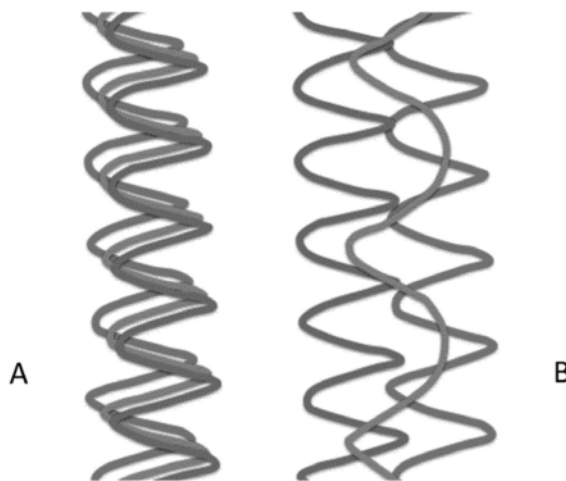
(51) Int. Cl.
B01D 63/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图8页

(54) 发明名称
自卷中空纤维膜

(57) 摘要

一种中空纤维膜,其具有盘绕的、半螺旋的、螺旋的或波状的自然形式,其中所述膜可以被拉伸至其原始长度的4倍,而没有塑性变形,并且其中所述膜的所述天然形式是由液体聚合物通过模头或喷嘴的开口的不对称流动产生的。



1. 一种聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其具有半螺旋的、螺旋的或波状的天然形式或其组合, 其中当处于张力下时, 所述PDMS中空纤维膜具有变化的节距, 并且其中所述膜能被拉伸至其原始长度的4倍, 使得所述中空纤维膜从非线性形式变为基本线性形式而没有塑性变形, 其中所述膜的所述天然形式由液体聚合物通过模头开口并且围绕不对称排列的针的不对称流动产生; 其中PDMS膜纤维的所述螺旋形式、半螺旋形式或波状形式的方向是顺时针方向或逆时针方向, 并且其中当所述膜具有螺旋形式时, 所述膜纤维具有固定长度, 其节距可变, 或者具有规则的线圈直径长度和规则的线圈节距长度; 并且其中所述PDMS中空纤维膜包含小于 $5\mu\text{m}$ 的孔。

2. 根据权利要求1所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中每个膜限定内腔, 所述内腔被配置成包含气相或液相。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述中空纤维膜是透气的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述中空纤维膜的内径在 $50\mu\text{m}$ 和10mm之间。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其用于从液体中去除溶解的气体或将气体溶解到液体中, 其中所述中空纤维膜的内径在 $50\mu\text{m}$ 和2mm之间。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述中空纤维膜具有圆柱形的内部横截面和外部横截面。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述中空纤维膜具有圆柱形的内部横截面和非圆柱形的外部横截面。

8. 根据权利要求7所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述中空纤维膜具有不平坦或不规则的外表面, 包括从所述膜的所述外表面向外延伸的突起或脊或具有向内延伸的凹口。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述膜支撑生物膜。

10. 根据权利要求9所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中向所述生物膜供应来自所述膜的所述内腔的气体。

11. 一种聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其具有半螺旋的、螺旋的或波状的天然形式或其组合; 其中当处于张力下时, 所述PDMS中空纤维膜具有变化的节距并且其中所述膜能被拉伸至其原始长度的4倍, 使得所述中空纤维膜从非线性形式变为基本线性形式而没有塑性变形, 具有不平坦或不规则的外表面, 所述外表面包含从所述膜的所述外表面向外延伸的凸起或脊, 并且其中所述膜的所述天然形式由液体聚合物通过模头开口并且围绕不对称排列的针的不对称流动产生, 其中PDMS膜纤维的所述螺旋形式、半螺旋形式或波状形式的方向是顺时针方向或逆时针方向, 其中所述模头或喷嘴的所述开口的直径为所述中空膜纤维的外径的至少1.01至2倍, 其中所述膜配置为在任一端处附接到歧管, 其中所述膜的所述内腔与所述歧管的内部空间连通, 并且所述歧管能用于向所述膜的所述内腔供应液体或气体或者从所述膜的所述内腔去除液体或气体; 并且其中当所述膜纤维具有螺旋形式和固定长度时, 其节距可变。

12. 根据权利要求11所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中施加到所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的张力由至少一个歧管控制, 所述歧管适于相对于所述阵列的相对端在可逆的竖直方向上移动。

13. 根据权利要求11或12所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中当所述至少一个歧管相对于所述阵列的所述相对端在可逆的竖直方向上移动时, 产生所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的线性方向上的张力, 引起所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的长度变化并且从其盘绕形式变为线性形式。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中当所述至少一个歧管在竖直方向上朝向所述阵列的所述相对端移动时, 所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜上的所述张力减小, 引起所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜返回其盘绕状态。

15. 根据权利要求11至14中任一项所述的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜, 其中所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的所述形式的变化改变了所述阵列的3D结构, 并且改变了所述膜表面区域周围和上方的稳态液体流动。

16. 一种制造聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的方法, 所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜具有半螺旋的、螺旋的或波状的天然形式, 其中所述PDMS中空纤维膜从非线性形式变为基本线性形式而没有塑性变形, 并且其中当处于张力下时, 所述PDMS中空纤维膜具有变化的节距, 所述方法包含以下步骤: 使液体聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 穿过模头开口并围绕不对称排列的针, 所述针偏离所述模头开口中心对齐, 所述模头具有所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空膜纤维的外径的1.01至2倍的开口, 其中当液体聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在空气中离开所述模头或所述喷嘴时, 所述开口产生液体聚合物的不对称流动, 以产生半螺旋的、螺旋的或波状的膜; 并且其中通过挤压所述液体聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的不对称流在空气中传递到传送带上, 施加额外的应力, 所述传送带以每分钟5至600米之间的速度运行, 其比液体聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的所述不对称流离开所述模头或所述喷嘴的速度更快。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中当所述工艺是纺丝时, 所述模头或喷嘴的角度相对于所述聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中空纤维膜的竖直轴Y倾斜至少 2° 至 30° 。

自卷中空纤维膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种膜,所述膜用于气体转移、液体转移、膜表面化学或生物活性层转移和/或膜表面化学或生物活性层转移,或者用于水或加工工业中将固体从液体中过滤。具体地,本发明涉及自卷中空纤维膜;并且其中当处于张力下时,线圈直径减小并且线圈节距增加;并且当张力被释放(消除)时,膜返回到其自然的自卷状态,而不会损坏膜。

背景技术

[0002] 在从医疗保健和制药工业到水和废水工业的众多不同过程中,膜越来越多地被用作分离装置。由于膜组件的紧凑性、每单位体积的高比表面积和不断降低的成本,基于膜的分离方法在工业和全世界变得越来越普遍。膜通常生产为中空纤维或平板。这些基本单元可以布置在支撑件周围或连接到支撑件以实现不同的配置,例如,平板可以被配置成产生螺旋缠绕组件,并且中空纤维可以编织或针织在一起以形成织物。这些膜及其组件配置通常由刚性结构支撑件和框架保持就位,并且可以被限制在外壳或壳体内。不同的设计可以允许膜的有限移动,或者它们可以被框架约束并保持在固定位置,框架本身与其它框架对齐并且连接到其它框架。对于中空纤维膜,它们连接到至少一个歧管/集管,穿过膜壁的流体通过所述歧管/集管从膜腔供应或从膜腔中抽出。在许多情况下,中空纤维膜连接到两个集管,一个在中空纤维的任一端。

[0003] 当液体流过膜的外表面或内表面时,由于膜表面处的防滑条件而形成液体边界层。边界层的厚度是局部雷诺数(受液体的运动粘度和通过膜的液体速度的影响)和流体流过膜表面的距离的函数,如图1所示。通常,边界层的厚度从膜表面的前缘开始增长,直到其达到最大稳态厚度。结果,扩散控制了穿过所述边界层的质量传输,并形成穿过边界层的浓度梯度。在气体转移应用中,这个厚边界层的作用类似于“围绕膜的液膜”,并且它通常限制了气体跨越膜转移的速率,并且质量传递被称为“液膜扩散控制”。在过滤应用中,被膜排斥的污染物(颗粒和分子)在边界层中积聚,并且只能通过扩散逃逸回到本体溶液中。因此,过滤也是膜扩散控制的,并且靠近膜的污染物的积聚通常被称为“浓度极化”。总之,在膜表面处形成的液体边界层严重影响膜工艺应用的性能。在过滤应用中,渗透物通过膜的反冲洗通常会破坏边界中聚集的颗粒或分子的分散。

[0004] 已经进行了许多研究以找到最小化液膜扩散控制的影响的方法,因此可以实现膜的完全质量传递潜力。令人遗憾地,任何减小边界层厚度的尝试都会带来能量损失。高水流速度会增加剪切力并减小边界层厚度,但是它们会产生更高的压降并需要更多的泵送能量。使用气泡破坏边界层并增加剪切力的曝气需要气体压缩。促使水正交于中空纤维膜的轴线流动(交叉流动)而不是平行于纤维的长度流动(平行流动)可以显著减小边界层厚度,因为边界层在交叉流动中发展的距离很小,但是交叉流动伴随着阻力和更高的压降。另外,交叉流动对于松弛的浸没式中空纤维膜组件是不可行的,因为纤维被相互推入,并且纤维的有效表面积减小。包括脉动流、迪恩涡流、超声波、振动系统等许多其它方法都受到相同的高能量成本损失的不利影响,并且这些方法都不能真正有效地应用于浸没式膜组件。

[0005] 已经进行了一些工作来研究与一般平行中空纤维构型的偏差 (Yang等人, 2011和2014)。在所述研究中, 由聚偏二氟乙烯 (PVDF) 制成的多孔、圆柱形但是卷曲且间隔针织的膜纤维在用于膜蒸馏的组件中使用。在通量增强增加的同时, 膜的卷曲形状通过另外的工艺实现, 在这种情况下为在制造后进行的对不锈钢棒周围的盘绕膜进行热处理。卷曲膜的形状是不适应的, 因为卷绕角度固定在 60° 并且在操作时不能改变或改变。

[0006] 本发明的一个目的是克服上述问题中的至少一个。

发明内容

[0007] 本发明的目的是防止或保持中空纤维膜外表面上厚边界层的发展到最小, 同时使相关的能量损失最小化。与直中空纤维膜相比, 已经显示卷曲或盘绕膜具有改善的质量传递特性。迄今为止, 迄今为止, 所有具有这种卷曲或起伏性质的膜都是通过首先制造中空纤维膜然后使用卷绕或其它类似机构 (诸如卷边机) 来扭结或产生膜的卷曲来制造的。这导致制造过程中的附加成本和复杂性。然后, 线圈之间的线圈直径和节距是规则的, 并且对于用所述工艺制造的所有膜都是相同的。这导致膜彼此嵌套并防止液体与膜中的每一个的外部接触。本发明提供具有线圈或半螺旋形状的膜, 其具有不规则的节距和线圈直径。当将这些膜灌封成束时由这些膜产生的三维结构倾向于减少有效的边界层厚度, 所述有效的边界层厚度可以随着水在束中的纤维周围和上方流动而增大。本文所述的使用本发明要求保护的膜的膜组件设计为围绕和穿过大束中空纤维膜的流动的水提供复杂的动态流体流动路径, 以便优化与膜的流体接触并且确保膜外壳内的所有膜都有效使用。所述设计提供了卓越的质量传递性能, 同时最小化所需的能量输入。

[0008] 根据本发明, 如所附权利要求中所述, 提供了一种中空纤维膜, 其可用于气体分离、从液体中去除气体、向液体中输送气体或向膜 (诸如生物膜) 的外表面上的化学或生物化学反应层输送气体或从液体中过滤固体。当这个膜或所述膜的阵列在两个纵向端处连接到歧管时, 可以从膜的内腔去除液体, 可以从膜的内腔去除气体, 或者可以将气体供应到膜的内腔。

[0009] 优选地, 提供了一种中空纤维膜, 其具有盘绕的、半螺旋的、螺旋的或波状的天然形式, 其中膜可以被拉伸至其原始长度的4倍, 而没有塑性变形, 并且其中膜的天然形式是由液体聚合物通过模头或喷嘴开口的不对称流动产生的。

[0010] 中空纤维膜中的每一个的形状类似于半螺旋, 螺旋或弹簧或线圈, 其中中空内腔沿膜的整个长度是连续的。内径的尺寸可以在 $50\mu\text{m}$ 和 100mm 之间。优选地, 内径的尺寸可以在 $50\mu\text{m}$ 和 10mm 之间。理想情况下, 内径的尺寸可以在 $50\mu\text{m}$ 和 2mm 之间。因为中空纤维是螺旋形/盘绕形的, 所以无论整体液体流的方向如何, 膜纤维总是有一部分垂直于整体液体流。这意味着不允许沿中空纤维的长度形成大的边界层。

[0011] 在发生膜污染或促使生物层在膜 (诸如膜生物膜反应器) 的表面生长的应用中, 通过将上集管和下集管之间的距离增加纤维的原始长度的约1%至约200%来临时改变膜纤维的线圈直径和线圈节距的能力, 其中一旦两个集管之间的距离已经返回到它们彼此之间的原始距离, 膜纤维就返回到其原始线圈直径和节距。膜纤维的节距和直径的变化随后通过增加膜组件占据的体积来改变 (i) 膜填充密度或 (ii) 组件的比表面积 (每 m^3 的膜表面积 m^2)。组件内发生的这些体积变化可用于增强膜清洁、污垢去除或生物膜控制。例如, 在张力

下,或当上集管和下集管之间的距离延长时,线圈直径将减小并且线圈节距将增加,这意味着膜将变得更直并且被拉得更近。这还将导致膜束中每一个之间的间距增加,从而允许容易地去除和清除分离的污垢或生物颗粒。另外,通过改变螺旋/盘绕膜的形状而产生的纤维-纤维接触本身可以起到剪切和去除纤维表面上的污垢和生物膜的作用。

[0012] 根据本发明,如所附权利要求所述,提供了一种中空纤维膜,当处于松弛状态时,所述中空纤维膜有利于盘绕的、卷曲的或不规则的螺旋形状。纤维膜的盘绕/卷曲/不规则螺旋形式是制造后膜的天然特性。纤维膜的盘绕的、卷曲的或不规则的螺旋形式是通过离开模头/喷嘴的流体聚合物的不对称流动产生的,而不需要任何后处理处理。膜的制造可以通过技术人员已知的任何方法进行,诸如挤出、纺丝、热诱导相分离(TIPS)或溶剂诱导相分离(SIPS)工艺。聚合材料可通过已知方法固化,诸如冷却、溶剂萃取或热固化。利用这些方法中的每一种,固化聚合物膜产生膜中空纤维,其具有诸如壁孔的元素,以及诸如扭曲度的其它膜特性。一旦生产了盘绕/卷曲/不规则螺旋形式中空纤维膜,它通常缠绕在线轴上并储存,直到它被制成组件。

[0013] 传统上,如果膜具有非线性形状,则此修改先前已通过以下方法中的一个产生:

[0014] ●加热并轻轻地将膜包裹在圆筒周围,在圆筒处,热量使膜更加柔软,并且使其呈现新的形式,而不会对膜造成损坏。使膜和圆筒都冷却。并且一旦冷却,膜就呈现盘绕的起伏形式。所述方法产生具有规则螺旋的膜,其具有均匀的线圈直径和节距(Yang等人,2011)。

[0015] ●在膜离开水浴后,将其推入产生起伏的设备之间。(US 5470659)

[0016] ●绳索盘绕。(Luef等人,2016)

[0017] 在本发明中,膜的盘绕性质在膜制造过程中产生。通过在溶液离开模头或喷嘴的尖端处产生流体膜(聚合物溶液)的不对称流动,膜在固化时采用非线性/卷曲/盘绕/半螺旋形状。不对称流动由模头和针的形状和尺寸的组合产生,当流体聚合物离开模头或喷嘴时,导致流体聚合物中的不对称流动,使得膜在固化时采用非线性/卷曲/盘绕/半螺旋形状。

[0018] 在一个实施方案中,非线性形式是盘绕形式、螺旋形式、不规则盘绕形式、半螺旋形式或波状形式。

[0019] 在一个实施方案中,模头或喷嘴的开口的直径为中空纤维膜外径的至少1.01至4倍。优选地,模头或喷嘴的开口的直径为中空纤维膜外径的至少1.01至3倍。理想情况下,模头或喷嘴的开口的直径是中空纤维膜外径的至少1.01至2倍。

[0020] 在一个实施方案中,当通过将上集管和下集管之间的距离延伸膜的原始自然(松弛)状态的约1%至约200%之间而置于张力下时,中空纤维膜的非线性形式使其线圈和节距改变,使得中空纤维膜从非线性形式变为基本线性形式。不规则线圈的直径减小,并且后续线圈之间的节距长度增加。当从膜上消除张力并且上集管和下集管之间的距离恢复到其原始值时,膜返回其原始的卷曲形式,没有任何变形。

[0021] 在一个实施方案中,当置于张力下时,中空纤维膜的节距改变,使得中空纤维膜从非线性形式变为基本线性形式。

[0022] 在一个实施方案中,每个中空纤维膜限定内腔,所述内腔被配置成包含气相或液相,所述气相或液相通过膜壁与膜外的气相或液相分离。

- [0023] 在一个实施方案中,中空纤维膜是透气的。
- [0024] 在一个实施方案中,中空纤维膜包含小于 $5\mu\text{m}$ 的孔。
- [0025] 在一个实施方案中,中空纤维膜包含小于 5nm 的孔。
- [0026] 在一个实施方案中,中空纤维膜是致密膜并且基本上没有孔,但仍然可透过气体和蒸汽。
- [0027] 在一个实施方案中,中空纤维膜的内径在 $50\mu\text{m}$ 和 10mm 之间。优选地,中空纤维膜的内径在 $50\mu\text{m}$ 和 2mm 之间。
- [0028] 在一个实施方案中,中空纤维膜具有圆柱形内部横截面和外部横截面。在一个实施方案中,中空纤维膜具有圆柱形内部横截面和非圆柱形外横截面。在一个实施方案中,中空纤维膜具有非圆柱形的内部横截面和外部横截面。
- [0029] 在一个实施方案中,中空纤维膜具有不平坦或不规则的外表面,所述外表面包括从膜的外表面向外延伸的凸起或脊或具有向内延伸的凹口。
- [0030] 在一个实施方案中,膜由选自聚二甲基硅氧烷(PDMS)、硅酮、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯(PP)、聚乙烯、聚硅氧烷或其它聚合塑料、弹性材料或橡胶的材料(液体聚合物)制成。优选地,中空纤维膜由PDMS或硅酮制成。制造材料具有足够的弹性,使得当上集管和下集管之间的距离增加其静止长度的约1%至200%时,对膜不会造成永久性损坏,并且膜返回到其原始形式和长度。中空纤维膜能够被拉伸至其长度的4倍,而纤维膜没有任何塑性变形。
- [0031] 在一个实施方案中,中空纤维膜被配置成从液体中去除溶解的气体或将气体溶解到液体中。
- [0032] 在一个实施方案中,中空纤维膜被配置成将液体与含有悬浮固体颗粒的液体的混合物分离。
- [0033] 在一个实施方案中,当使用时,中空纤维膜的至少一部分总是垂直于整体流体流。
- [0034] 在一个实施方案中,膜支持生物膜。优选地,向生物膜供应来自膜的内腔的气体。
- [0035] 根据本发明,提供了一种中空纤维硅酮膜,其具有盘绕的、半螺旋的、螺旋的或波状的自然形式;其中膜可以被拉伸至其原始长度的4倍,而没有塑性变形,具有不平坦或不规则的外表面,所述外表面包含从膜的外表面向外延伸的凸起或脊,并且其中膜的自然形式由液体聚合物通过模头或喷嘴的开口的不对称流动产生。理想情况下,模头或喷嘴的开口的直径为中空膜纤维的外径的至少1.01至2倍。
- [0036] 根据本发明,如所附权利要求中所述,还提供了一种竖直排列的中空纤维膜阵列,所述中空纤维膜包含中空纤维膜,所述中空纤维膜在处于其自然状态时有利于盘绕、卷曲、螺旋、半螺旋或弹簧状形式,其中膜在任一端处附接到歧管,并且其中膜的内腔与歧管的内部空间连通,并且歧管可用于向膜的内腔供应液体或气体或从膜的内腔去除液体或气体。
- [0037] 在一个实施方案中,阵列中的膜中的每一个具有螺旋形式、盘绕形式、半螺旋形式、显著偏离线性的形式,使得松弛膜的线圈宽度在膜的外径的2.5至50倍之间。
- [0038] 在一个实施方案中,膜具有螺旋形式,具有规则的线圈直径长度和规则的线圈节距长度。
- [0039] 在一个实施方案中,膜具有盘绕形式,其中膜纤维具有不规则或变化的线圈直径和不规则或变化的节距长度。

[0040] 在一个实施方案中,每个膜具有盘绕形式,并且阵列中的膜具有不同的节距、线圈直径和线圈方向,其中线圈方向沿中空纤维膜的长度在顺时针和逆时针之间变化。

[0041] 在一个实施方案中,每个膜纤维的卷曲形式、半螺旋形式、螺旋形式、盘绕形式或波状形式的方向是顺时针方向或逆时针方向,或其组合。

[0042] 在一个实施方案中,中空纤维膜的长度变化和施加于其上的张力由至少一个歧管控制,所述歧管适于相对于阵列的相对端在可逆的垂直方向上移动。

[0043] 在一个实施方案中,当至少一个歧管相对于阵列的相对端在可逆的垂直方向上移动时,产生中空纤维膜的线性方向上的张力,引起中空纤维膜的长度变化。长度的变化导致膜从松弛的、盘绕的(非线性)形式变为线性形式。另选地,当至少一个歧管在垂直方向上朝向阵列的相对端移动时,中空纤维膜上的张力减小(松弛),导致中空纤维膜返回其自然盘绕状态。

[0044] 在一个实施方案中,由于上集管和下集管之间的距离的增加而导致的中空纤维膜形式的变化改变了阵列的3D结构,并且改变了膜表面区域周围和上方的液体流动模式。

[0045] 在一个实施方案中,提供了上述用于水处理或废水处理系统的中空纤维膜阵列,诸如但不限于膜生物反应器、浸没式膜过滤、膜生物膜反应器、膜蒸馏、纳滤、反渗透和正渗透。

[0046] 在一个实施方案中,中空纤维膜可用于从液体中过滤固体颗粒或大分子。

[0047] 在一个实施方案中,中空纤维膜可用于将气体输送到液体中。

[0048] 在一个实施方案中,中空纤维膜可用于从液体中去除溶解的气体。

[0049] 在一个实施方案中,中空纤维膜可用于将活性物质(例如气体)直接供应到附着于膜(例如,在膜生物膜反应器中)的外表面的附着的化学或生物化学层。

[0050] 在一个实施方案中,阵列中的所有中空纤维遵循相同的转动方向(均具有顺时针或逆时针线圈)。

[0051] 在一个实施方案中,阵列中的一些百分比的中空纤维在顺时针方向上盘绕,而其余膜在逆时针方向上盘绕。

[0052] 在一个实施方案中,阵列中的中空纤维可以在顺时针和逆时针方向上都具有线圈。

[0053] 在一个实施方案中,提供了一种制造上述盘绕的、半螺旋的、螺旋或波状的中空纤维膜的方法,所述方法包含使液体聚合物通过模头开口并且围绕不对称排列的针的步骤,其中当液体聚合物离开模头或喷嘴时,开口产生不对称的液体聚物流,以产生盘绕的、半螺旋的、螺旋的或波状的膜。

[0054] 优选地,中空纤维膜通过挤出、纺丝、浇铸、热诱导相分离(TIPS)或溶剂诱导相分离(SIPS)的工艺制备。

[0055] 理想情况下,当所述工艺是挤出时,通过将中空纤维膜挤出到以比流体聚合物膜离开模头或喷嘴更高的速度运转的传送带上施加附加的应力。固化炉后传送带的速度为每秒5至600米。

[0056] 理想情况下,当所述工艺是纺丝、TIPS或SIPS时,模头喷嘴的角度从垂直轴Y倾斜至少约 2° 至 30° 。优选地,倾斜与中空纤维膜的垂直轴Y相距 5° 、 6° 、 7° 、 8° 、 9° 、 10° 、 11° 、 12° 、 13° 、 14° 或 15° 。在TIPS、SIPS或纺丝工艺期间,喷嘴/模头的倾斜产生不对称的流动。

[0057] 如在附图中可以观察到的,由于沿膜的长度的不同区域之间的张力差异,膜的填充密度沿长度是可变的。所述线圈直径以及线圈之间的节距沿中空纤维的长度变化,随着纤维上的张力可变化,并且可以受到围绕膜外部的流体流动的方向和速度的影响。另外,节距或卷绕角度(如Yang等人在2011年所述)不是固定的,但可以通过调节膜的长度上的张力进行原位调节。

[0058] 对于松弛的、线性的、浸没的中空纤维膜组件,交叉流动是不可行的,因为纤维被推入彼此中并且纤维的有效表面积减小。本发明描述了一种膜,所述膜在结合到浸没式膜组件设计中时可以保持高有效表面积,并且提供具有交叉流动或平行流动的低能量输入的改进的质量传递。

[0059] 定义

[0060] 在说明书中,术语“张力敏感”或“张力”应该理解为意指当张力施加到中空纤维的一个或多个端部时,例如通过增加上集管和下集管之间的距离,膜的线圈直径和线圈之间的节距(如图2中定义的)改变形式。在图5B中可以观察到由于中空纤维膜自身重量引起的沿中空纤维膜的张力变化,其中线圈直径和节距长度由于沿膜长度的张力变化而沿膜的长度变化。当使用足够的张力来克服纤维自然状态的自卷力时,中空纤维变直,并且其长度可延伸至其原始松弛(预设)长度的约200%(两倍)至1000%(十倍)。当张力减小或消除时,膜再次恢复到其原始的盘绕、螺旋或卷曲形式,而没有塑性变形。

[0061] 在说明书中,术语“螺旋的”、“盘绕的”、“卷曲的”、“弹簧状的”、“半螺旋的”和“不规则盘绕的”在相关于本文所述的中空纤维膜使用时应该理解为意指中空纤维膜在制造后处于松弛(预先设置的)状态时的形状。自卷的自然形状是由于在制造过程中在变成固体之前施加在离开模头/喷嘴的流体聚物流上的应力而形成的,并且没有任何后续的专用形状形成步骤。术语“半螺旋”应该理解为意指以螺旋结构为特征的准螺旋弯曲几何形状,所述螺旋结构被分成两个(或多个)手性相反的节段,两者之间的中间具有过渡。

[0062] 在本说明书中,术语“天然性质”或“天然自卷状态”应该理解为意指本文描述的中空纤维膜不经历任何制造后的修改,诸如Yang等人2011年在美国专利第3,616,928号(机械卷曲)或美国专利第5,470,659号(机械卷曲)中,Moulin等人1995年在美国专利第5626758号中描述的修改,以便实现非线性形状。纤维膜既不是针织的也不是卷曲的,以实现它们的卷曲或弹簧状或盘绕或螺旋形状

[0063] 在本说明书中,术语“流体”应该理解为意指任何自身变形并自由流动或在剪切力作用下流动的材料,包括气体和液体。“液体”应该理解为意指几乎不可压缩的流体,其符合其容器的形状,但保持基本恒定的体积,而不受压力的影响。通常,流体或液体的表观粘度小于 1×10^{-9} 厘泊(1×10^{-6} Pa s)。

[0064] 在本说明书中,中空纤维膜由硅橡胶、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、硅酮、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯(PP)、聚乙烯、聚硅氧烷或其它聚合塑料或弹性材料组成。

[0065] 在本说明书中,术语“膜生物膜反应器”(MBfR)应理解为指一种反应器,其中打算在膜表面上生长活性生物膜层,并使底物通过膜壁到达生物膜,并且其中生物膜从与周围流体接触的自由表面接收另一个底物,从而产生反扩散生物膜。MBfR的一个示例是膜曝气生物膜反应器MABR。在MABR中,生物膜自然地固定在透氧膜上。氧气通过膜扩散到生物膜

中,在生物膜-液体界面供应的污染物在生物膜中发生氧化。氧气供应速率由膜内氧气分压(工艺参数)和膜表面积(设计参数)控制。本发明的另一个目的是通过防止污染的废水中生物膜表面上层流边界层的形成,使污染物从废水向污染物降解生物膜的质量传递速率最大化。MBfR由数百万个中空纤维膜组成,这些中空纤维膜都连接到气体供应源。在MABR的情况下,这些膜被废水包围,废水在表面上被生物膜处理。

[0066] 在本说明书中,术语“不对称流动”应理解为意指来自模头的聚合物的横截面流动关于所有直径不对称。

[0067] 制造方法

[0068] 硅橡胶的挤出是非常常见的并且已经进行了许多年。关于硅酮的挤出的线可在以下网址找到:www.wacker.com (固体和液体硅橡胶、材料和加工指南,https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_EN.pdf)。如本文所述,制备由硅酮或PDMS组成的中空纤维的典型方法如下:

[0069] 1.将预先混合有催化剂的液态硅酮或硅酮流体加入挤出机,所述催化剂可以是过氧化物或铂基的。

[0070] 2.将挤出机机筒保持冷却以确保硅橡胶在到达挤出机模头之前不会开始交联(硫化)。

[0071] 3.流体硅橡胶围绕中心针穿过模环/开口以形成中空纤维。针的中心必须连接到空气源或大气,允许空气被吸入挤出的中空纤维的内腔,否则由于中空纤维的中心产生真空,新形成的管将有塌缩的风险。

[0072] 4.模头的不对称开口可以是最终中空纤维膜外径的1.01-2倍。离开模头的流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁。这些导致液体聚合物不均匀地流过模头。

[0073] 5.硅酮中空纤维通过固化炉,在所述处其被加热至150°C至300°C之间的温度。温度的升高加速了PDMS分子之间的交联反应,并使硅橡胶固化或硫化成固体。

[0074] 6.然后中空纤维传递到传送带上。传送带以比材料离开挤出机的模头更快的速度运转,因此缩小了挤出的中空纤维的尺寸。传送带通常以每秒5至600米的速度运转。

[0075] 7.当中空纤维离开固化炉时,它是一种固体弹性橡胶,所述固体弹性橡胶由高速运转的传送带保持在张力下。

[0076] 8.在传送带之后,可以进一步布置材料以使其适合于布置成阵列并制造成组件。它通常缠绕在线轴上或缠绕到绞纱中并储存以便进一步组装。

[0077] 这种制造方法可用于直的和卷曲的中空纤维膜。这两种类型纤维膜的差异是由于聚合物流体材料在离开产生卷曲纤维膜的针模时的不对称流动而在固化膜周边周围产生的不均匀应力造成的,而没有任何机械后处理或附加的制造步骤。

[0078] 其它类型的膜制造(诸如当聚合物相与溶剂分离时产生固体膜的TIPS和SIPS)也可以通过产生离开喷嘴或模头的聚合物溶液的不对称流动而产生类似的卷曲膜,而不需要任何机械后处理或附加的制造步骤。

[0079] TIPS工艺包括加热聚合物并将中空纤维通过模头喷嘴旋入冷却液(通常为水)浴中以进行冷却。聚合物在冷却时凝固并硬化。模头喷嘴的开口为最终中空纤维膜外径的1.01倍至2倍。离开模头的流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁。当

流体旋转通过具有这种布置的模头时,流体不对称地流动,并且所得膜在冷却时倾向于采用盘绕配置。

[0080] SIPS工艺包括将聚合物溶解在溶剂中,然后将其从模头喷嘴浇铸到水浴中。模头喷嘴的开口为最终中空纤维膜外径的1.01倍至2倍。在这种情况下,离开模头的不对称流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁。由于溶剂在水中是可混溶的,但聚合物是不可混溶的,因此溶剂从溶剂/聚合物水溶液中去掉,然后聚合物结晶,并且所得中空纤维膜采用盘绕/螺旋配置,而不施加任何张力。换句话说,膜倾向于采用盘绕/螺旋配置。

附图说明

[0081] 通过以下参考附图仅作为示例给出的其实施方案的描述,将更清楚地理解本发明,其中:

[0082] 图1示出了液体边界层如何在膜表面上发展的理论。

[0083] 图2示出了盘绕膜的线圈节段。这个图表明,无论水流方向如何,边界层厚度在膜的整个长度上最小。

[0084] 图3是水和膜之间短接触距离的图示。图(A)示出平面图,图(B)示出盘绕膜的水平透视图。

[0085] 图4示出了束中盘绕膜的行为。(A)具有完全相同的节距和线圈方向的纤维将倾向于嵌套在一起,如图所示,与施加的张力无关。(B)当线圈具有不同的节距和线圈方向时,它们倾向于自然地将彼此推开并且横向展开。

[0086] 图5示出了4个不同张力下的单个中空纤维膜的照片。(a)在无张力时的新的螺旋形中空纤维膜;(b)当它在自身重量下悬挂时的新的螺旋形中空纤维膜;(c)在张力下的新的螺旋形中空纤维膜和(d)新的螺旋形中空纤维膜在足够的张力下被拉直。

[0087] 图6是自卷膜阵列(A)在没有附加张力的情况下和(B)在张力下的照片,其中重量附着到端部。

[0088] 图7是表示550个自然盘绕的中空纤维PDMS膜阵列和550个直中空纤维PDMS膜阵列的实验测量氧转移速率的图表。

[0089] 图8示出了通过模头喷嘴的不对称流动导致的膜的横截面轮廓的示例。 t = 标称膜厚度,并且 $t_1 > t$,其中厚度大于标称厚度。

[0090] 图9示出了用于制造中空纤维膜的挤出工艺中的对称流动(线性)和不对称流动(非线性)的模头喷嘴布置。

[0091] 图10示出了如何利用对称模头喷嘴装置在TIPS、SIPS或纺丝工艺中产生不对称流动。

具体实施方式

[0092] 本发明的膜可以呈现不规则的螺旋、螺旋或盘绕或卷曲形状,当施加张力时,其节距长度和线圈直径变化。当张力低时,膜看起来像弹簧或螺旋,其中线圈具有非常小的节距(线圈靠近在一起),并且线圈直径是膜的外径的2至50倍。随着膜上的张力增加或膜的长度增加,从一个线圈到下一个线圈的节距也增加,并且随着线圈直径的减小,线圈进一步移动

分开。在极端情况下,在足够的张力下,膜变成线性的。如果中空纤维膜的端部被封装,则当封装的端部进一步移动分开时,盘绕膜上的张力将增加。如果膜既是盘绕的又是弹性的,它也可以被拉伸超过其标称长度。例如,1m长的中空纤维膜在盘绕时并且在其自然卷曲或盘绕状态(无张力、其预设/自然状态)下长度可仅为0.5-0.75m。然而,如果膜是弹性的,它也可以被拉伸超过其标称长度至例如1.1m-1.50m的长度。膜也可以被拉伸至其标称长度的4倍,而不会对膜的弹性造成任何损害。膜将始终恢复其原始长度,保持其弹性并恢复其自然卷曲或盘绕状态。因此,膜的形状和有效长度可以通过改变上歧管和下歧管之间的距离来改变,中空纤维的封装端部固定到所述上歧管和下歧管。

[0093] 通过查看图2和图3可以最好地说明膜的螺旋或盘绕形状对边界层发展的影响。在图2中,示出了螺旋形中空纤维膜的单个线圈,并且箭头表示膜表面上的水平和竖直流体流的示例。无论流动方向如何,流体仅与膜表面的短长度接触,并且这不允许形成厚的边界层。这种效果在图3中阐明。图3A示出了具有为 $D_{线圈}$ 的线圈直径的竖直排列的盘绕膜的平面图,并且图3B示出了盘绕膜的正视图。螺旋形状在平面图中呈现圆形外观,并且穿过盘绕膜的水平流体流将具有与膜接触的长度,如图3A中标记为1、2和3的水平线所示。线1表示最短的接触长度,其等于膜的直径,并且3表示最长的接触长度并且近似等于线圈的直径。图2和3B还示出,如果流体竖直流过盘绕的膜,则流体以与节距相关的角度穿过中空纤维膜的直径,并且流体和膜之间的接触距离也短。

[0094] 当将盘绕的中空纤维膜束封装到歧管中时,重要的是确保盘绕的纤维不嵌套在一起,如图4A所示。当纤维以这种方式嵌套时,无论膜上的张力如何,纤维都保持非常紧密的在一起并彼此接触。这种嵌套行为通过减少膜的有效表面积并阻碍各个中空纤维周围和之间的流体流动来阻碍质量传递。这种嵌套行为可以通过灌封具有略微不同节距的自卷中空纤维膜以及通过混合沿不同方向盘绕的纤维(顺时针和逆时针)来避免。图4B示出了期望的束行为。当纤维以这种方式灌封时,各个中空纤维倾向于彼此分开并因此横向扩散。结果是更开放的结构,其暴露更多的膜区域用于质量传递。此外,膜束的更多孔结构促使更好的流体流进入束中和中空纤维之间。

[0095] 图4B中所示的纤维束的侧向宽度,即,当通过增加上歧管和下歧管之间的距离而拉伸时,长度会发生变化。在张力下,图4A和图4B中所示的三个纤维将恢复为具有相同侧向宽度的线性形式。然而,当张力松弛时,即上下歧管之间的距离减小时,图4B中的纤维将侧向扩展分开得更远,而图4A中的纤维几乎没有移动分开的倾向,只有节距会改变。

[0096] 通常,当使用大量大纤维束时,如在商业全尺寸系统中常见的那样,难以与反应器中的所有膜实现均匀的流体接触。例如,松弛的中空纤维膜倾向于被推到一起(在交叉流动应用中),或者以平行流动的方式输送到竖直束的中心的流体很差,并且流体优先围绕纤维束流动,而不是穿过纤维束。这些效果倾向于降低膜的整体质量传递性能。通过使用如图4B所示的盘绕膜可以改善这种情况。膜束的开放结构与它们的盘绕结构一起导致有效的膜-流体接触和优异的质量传递。

[0097] 这个膜的另一个方面是这种盘绕性质是膜的固有特性,并且由于制造方法而被赋予膜,无论是通过挤压、纺丝还是浇铸。起伏性质不是在单独的后制造步骤中产生的,诸如通过在保持盘绕状态时卷曲膜、卷绕膜或对膜进行后生产加热。

[0098] 在一个实施方案中,中空膜通过模头挤出聚合物(例如PDMS或硅酮)来制造。模头

的开口为最终中空纤维膜外径的1.01倍至2倍。离开模头的流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁。流体PDMS或硅酮以不对称流动强制通过模头,并且当其通过高温烘箱时,PDMS或硅酮分子交联并导致流体PDMS或硅酮的固化。离开模头的流体环产生不对称流动,PDMS或硅酮纤维膜的固化以及接收固化膜的传送带的速度在无张力下时(即在其自然松弛状态下)产生盘绕/螺旋膜。

[0099] TIPS工艺包括加热聚合物并将中空纤维通过模头喷嘴旋入冷却液(通常为水)浴中以进行冷却。聚合物在冷却时凝固并硬化。模头喷嘴的开口为最终中空纤维膜外径的1.01倍至2倍。离开模头的流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁,并且在一个侧面上也可以具有更厚的壁,产生不对称的流动。当流体通过具有这种布置的模头旋转时,膜在冷却时倾向于采用盘绕配置。

[0100] SIPS工艺包括将聚合物溶解在溶剂中,然后将其从模头喷嘴浇铸到水浴中。模头喷嘴的开口为最终中空纤维膜的外径的1.1倍至2倍。在这种情况下,离开模头的流体环具有比期望的最终中空纤维膜更大的直径和更厚的壁,并且在一个侧面上具有更厚的壁,产生不对称的流动。由于溶剂在水中是可混溶的,但聚合物是不可混溶的,因此溶剂从溶剂/聚合物水溶液中去掉,然后聚合物结晶,并且所得中空纤维膜采用盘绕/螺旋配置,而不施加任何张力。换句话说,膜倾向于采用盘绕/螺旋配置。

[0101] 在制造膜的每种方法中,柔性线圈/螺旋状结构的特征是通过模头开口在最终中空纤维膜外径的1.01倍至2倍之间、离开模头的膜材料流动的速度和不对称性质以及通过热固性、冷却或结晶使聚合材料固化的组合而产生的。对于挤出工艺,接受挤出的固化聚合材料的传送带的速度比挤出速度快;这有助于膜采用盘绕/螺旋配置。

[0102] 在图5(a)中,螺旋(盘绕)中空纤维膜处于无张力状态并处于其自然状态。在图5(b)中,中空纤维被悬挂,并且螺旋的上部在由下膜质量的重量(或者感觉到的下歧管在与上歧管相反的方向上的竖直运动)引起的张力下伸长。在图5(c)中,通过延伸纤维的两端(其中上歧管和下歧管的竖直运动远离彼此移动),在纤维上施加了附加的张力。在图5(d)中,将纤维置于足够的张力下,其螺旋结构已经失去,并且中空纤维变直。这些效果是可逆的,使得当松弛张力时(即,当下歧管和上歧管之间的距离减小时),纤维恢复到5(a)中所示的形式。

[0103] 图6A示出了一束在其自身重量下简单悬挂的盘绕中空纤维膜,而图6B示出了在张力下的相同的膜组件。这个附图说明了当纤维上的张力松弛时膜如何侧向展开。松弛的纤维束(图6A)具有更开放的结构,这使得水更容易流入并穿过束中的中空纤维。图6还示出了当束的上端和下端之间的距离改变时束形状的变化。图6B中所示的膜束的上端和下端之间的距离比图6A中所示的距离大15%。

[0104] 图7显示了在质量传递受到通过膜周围液体边界层扩散的限制的条件下,使用张力敏感的自卷膜可以实现氧转移速率的提高。通过将膜阵列放置在碧泉的立式罐中进行测量,所述罐通过循环泵进行混合,并且最初通过添加过量的亚硫酸钠去除所有溶解氧。然后使用溶解氧探针监测水中溶解氧浓度的增加,因为空气被供应到中空纤维膜的内腔。然后基于膜的外表面面积计算特定的氧转移速率,并且相对于直的、非张力敏感的中空纤维膜将所示结果归一化。

[0105] 图8示出了本发明的中空纤维膜的横截面轮廓的示例,其由在制造过程期间来自

喷嘴/模头的塑料聚合物的不对称流动产生。中空纤维膜具有标称外壁厚度 t ,并且还具有大于厚度 t 的厚度 t_1 。在一些情况下,可在膜壁的外圆周上形成脊或凹口。围绕纤维膜内腔的圆周的外膜壁厚度的这种差异提供了应力,所述应力使得膜采用卷曲、盘绕、螺旋、半螺旋或波状的自然形式,而不需要后处理干涉。

[0106] 图9示出了喷嘴/模头和针布置,其产生现有技术的线性膜和本文所述的非线性膜。(A)中的装置1示出了位于喷嘴/模头4的开口3的中心的针2。针2的中心布置产生通过开口3的液体聚合物5的对称流动,这产生具有外壁7的中空纤维膜6,外壁7具有对称的厚度。

[0107] 在(B)中,示出了一种装置100,其中参考上述(A)描述的步骤或部分用相同的标号表示。在装置100中,针2偏离喷嘴/模头4的开口3的中心对齐。针2的偏心布置产生了液体聚合物5通过开口3的不对称流动,这产生了中空纤维膜10,其外壁11具有不对称的厚度($t_1 > t$)。

[0108] 图10示出了一种装置200,其中参照图9中上述(A)和(B)描述的步骤或部分用相同的标号表示。在装置200中,当在TIPS、SIPS或纺丝过程期间使用时,喷嘴/模头4的角度是倾斜的。喷嘴/模头4从垂直轴Y倾斜 2° 至 30° 的角度,最佳范围为 5° 至 15° 。喷嘴/模头4的倾斜在TIPS、SIPS或纺丝工艺期间产生不对称的流动,这产生了具有外壁11的中空纤维膜10,外壁11具有不对称厚度。

[0109] 膜应用:

[0110] 液体过滤

[0111] 在过滤过程中,由膜保留的颗粒、胶体、大分子量化合物和微生物倾向于集中在外膜表面的边界层中。商业膜过滤系统被设计成确保膜周围的水被充分混合,并且产生通过膜表面的良好流体流动的混合条件促使从膜的表面去除保留的污染物。曝气还用于促使膜运动并产生局部湍流,这可以帮助破坏边界层并最小化浓度极化。当混合条件差和剪切条件低时,污染物、颗粒和微生物会迅速附着到膜表面,这导致膜的外表面被涂覆在阻碍过滤的化学/生物层中。所述过程称为膜污垢。污垢是一个昂贵的问题,因为它降低了膜的过滤性能。通过定期用渗透液反冲洗膜,可从膜表面去除可逆污垢。然后去除膜表面上的污垢层。不可逆污垢也可发生,并导致膜寿命缩短。不可逆的污垢膜必须停止使用并进行化学清洁以去除污垢层。良好的混合条件可以大大减少污垢。

[0112] 气体扩散

[0113] 在用于气体扩散的膜组件中,边界液体层通常成为膜腔和整体液体之间的质量传递或通量的限速步骤。边界层有效地增加了气体分子从膜内的气相渗透到整体液体中的溶解相所必须扩散的距离。因此,边界层表示对质量传递的阻力,并且边界层的厚度影响总质量传递系数。边界层越厚,质量传递越低,质量传递速率越慢。已经进行了许多尝试来开发破坏这些液体边界层的方法,包括引入间隔物以促进静态混合(Pentair X-Flow螺旋、在膜组件内放置挡板的Liqui-Cel®)、改变或逆转流动方向或者将气泡或其它湍流引入膜周围的液体中。这些发展中的大多数依赖于膜组件的添加或操作条件的周期性改变以破坏边界层。

[0114] 如本文所述,使用可呈现螺旋弹簧状配置的张力敏感膜的优点在于,它们通过最小化边界层发展和产生提供扭转和动态流动路径的液体可穿透3D结构来实现高质量传递速率。当用作自膨胀纤维束时,它们会这样做,并且采用促使频繁的边界层破坏和对应的薄

的边界层的配置。使用本文所述的膜的纤维束将为现有的膜组件设计提供优异的质量传递性能。此外,束的实际形状和行为将是张力敏感的,使得可以控制系统的质量传递性能,以最小化污垢控制和气体传递对空气和流体流动的能量需求。

[0115] 参考文献:

[0116] X.Yang,R.Wang,A.G.Fane;用于改进中空纤维膜蒸馏组件性能的新设计 (Novel designs for improving the performance of hollow fibre membrane distillation modules)。《膜科学杂志(J.Membr.Sci.)》248,(2011) 52-62.

[0117] X.Yang,E.O.Fridjonsson,M.L.Johns,R.Wang,A.G.Fane,利用低场核磁共振成像 (MRI)对膜蒸馏中空纤维组件中流动动力学的非侵入性研究 (A non-invasive study of flow dynamics in membrane distillation hollow fiber modules using low-field nuclear magnetic resonance imaging (MRI)),《膜科学杂志》451 (2014) 46-54.

[0118] Luelf,Tobias&Bremer,Christian&Wessling,Matthias.(2016).卷曲和曲折中空纤维膜的绕绳纺丝 (Rope coiling spinning of curled and meandering hollow-fiber membranes)。《膜科学杂志》。506.。10.1016/j.memsci.2016.01.037.

[0119] P.Moulin,J.Rouch,C.Serra,M.Clifton,P.Aptel;通过二次流动改善质量传递:盘绕管膜中的迪恩涡流 (Mass transfer improvement by secondary flows:Dean vortices in coiled tubular membranes)。《膜科学杂志》,114 (1996),第235-244页。

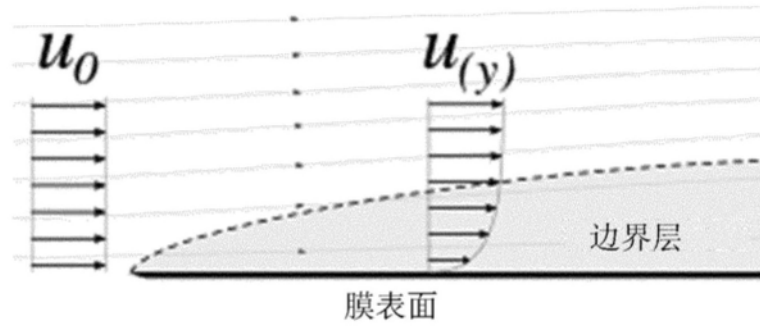


图1

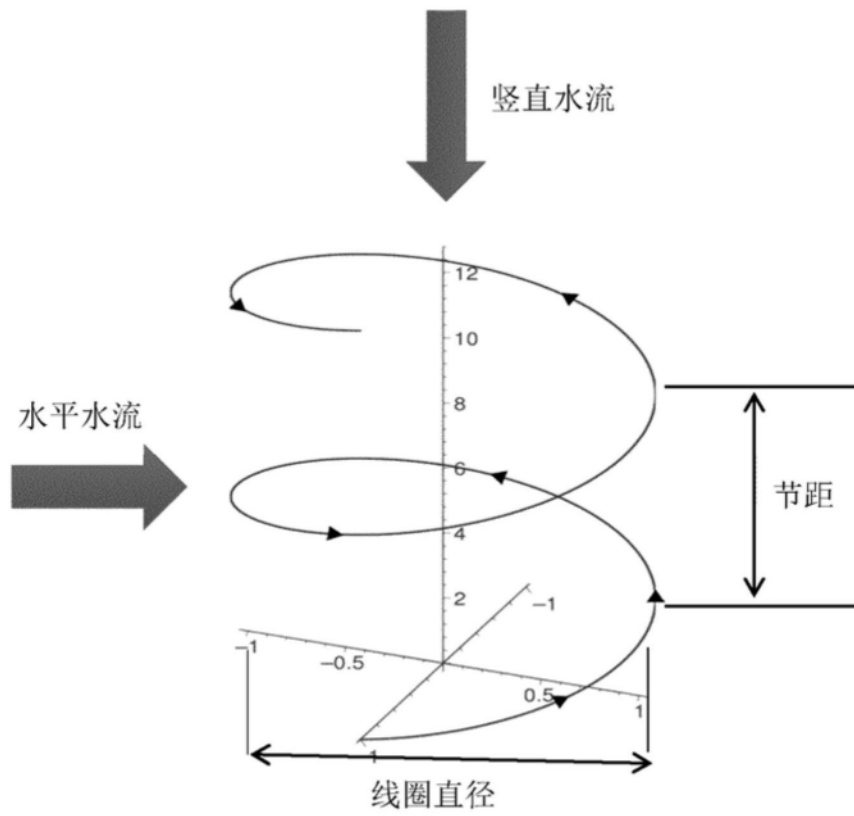


图2

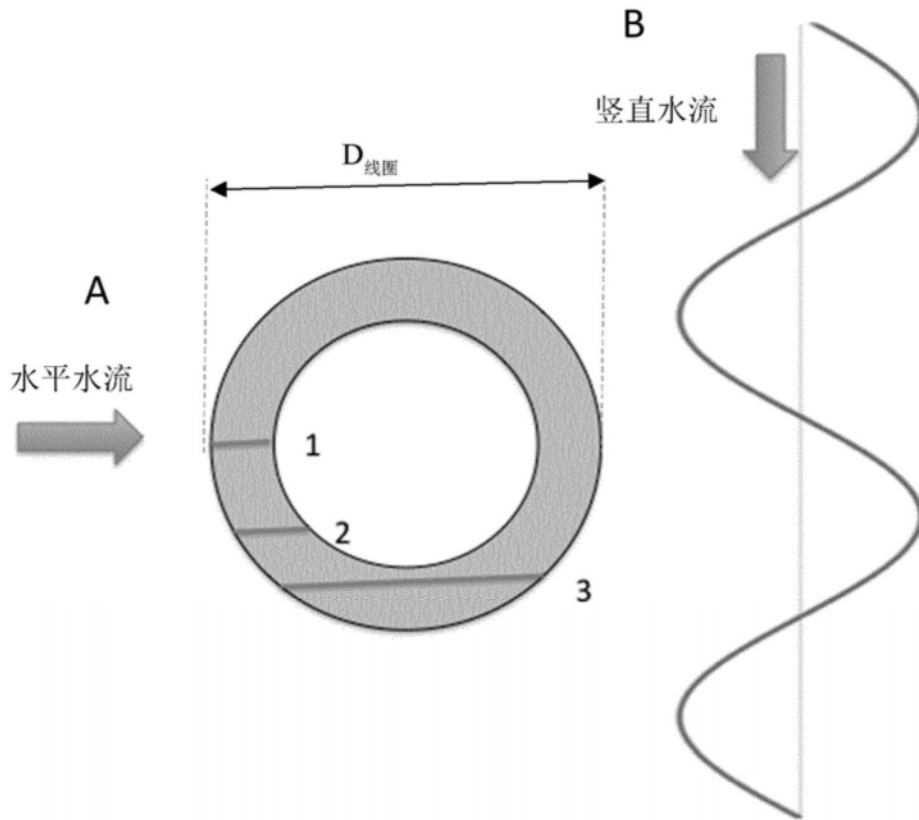


图3

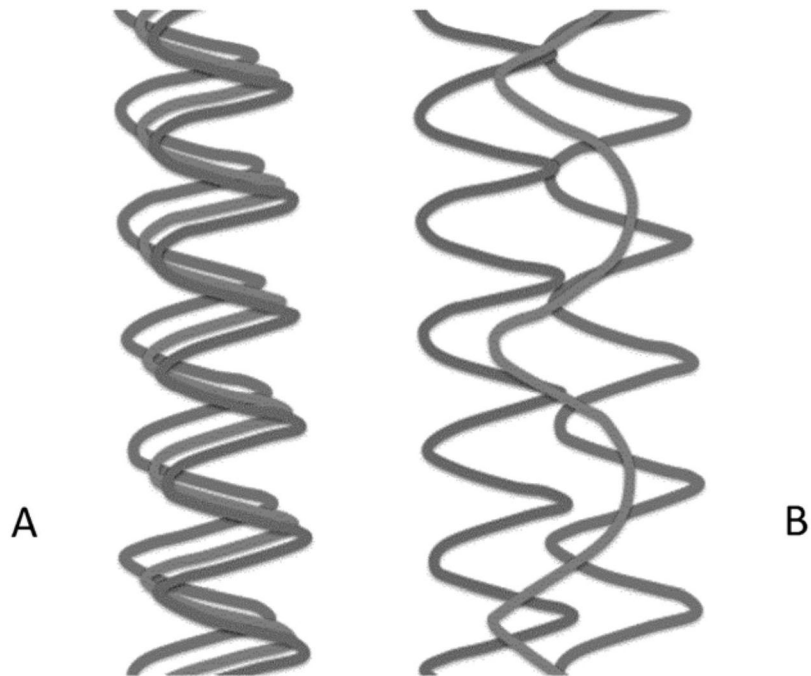


图4

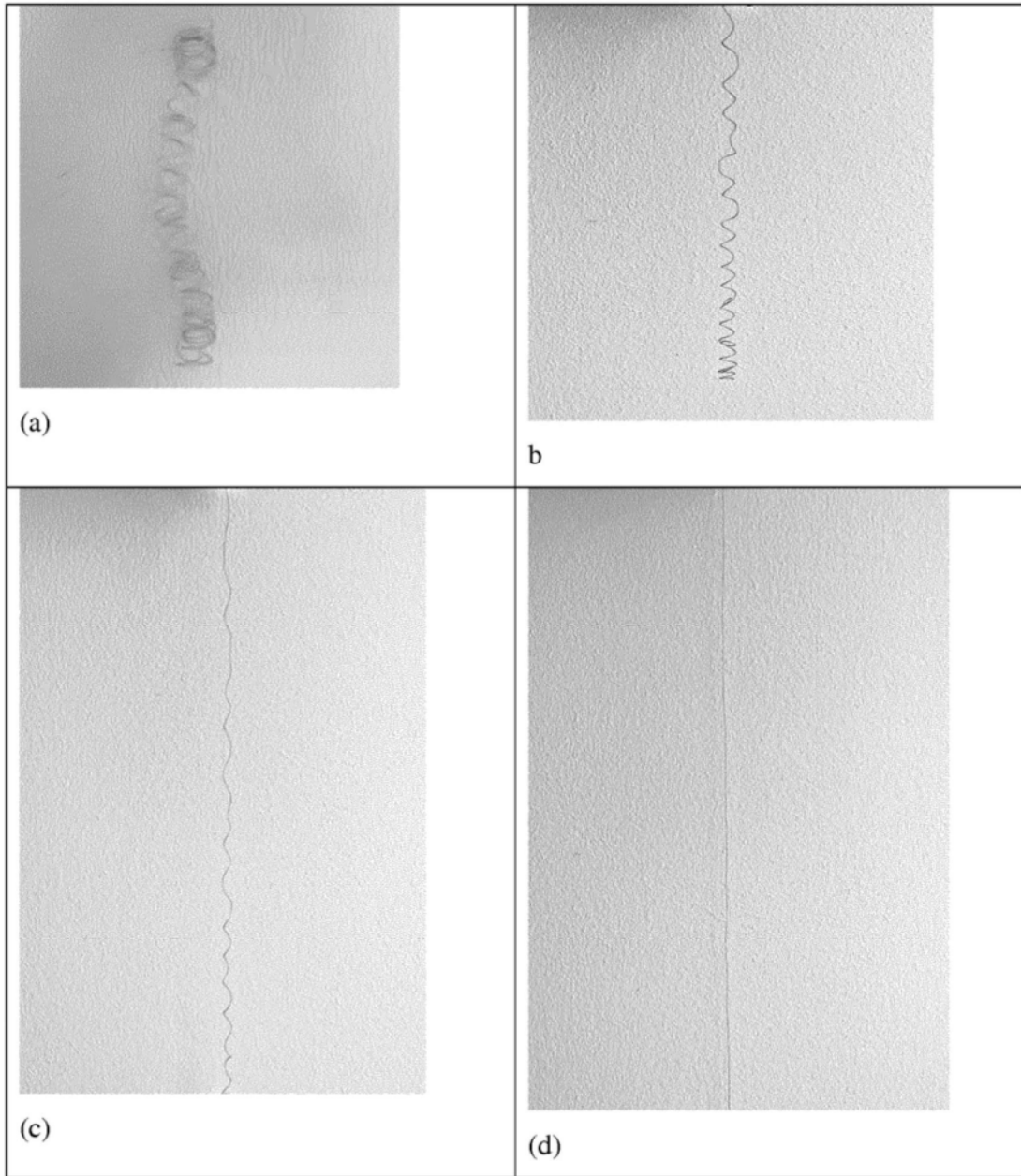


图5

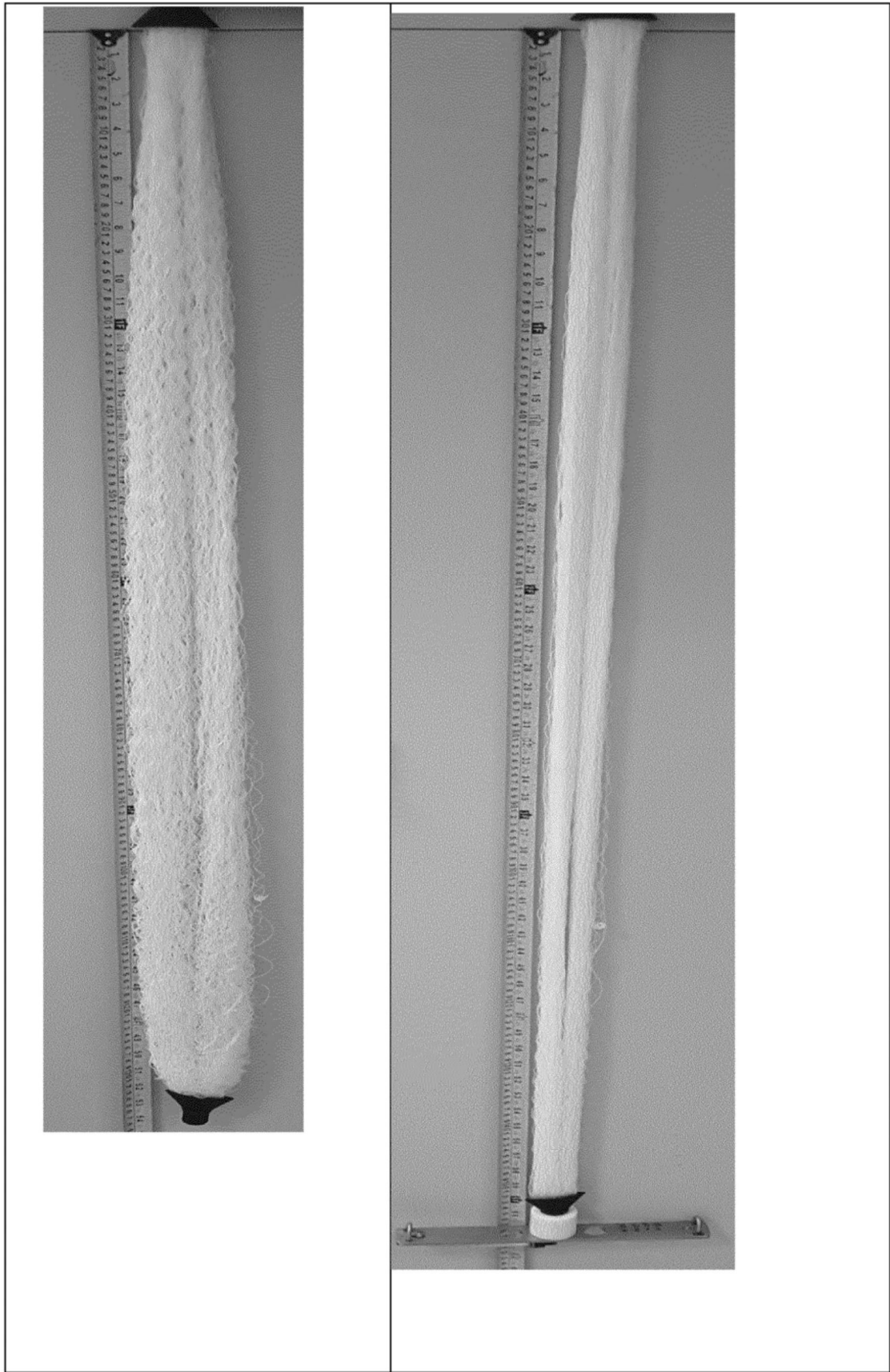


图6

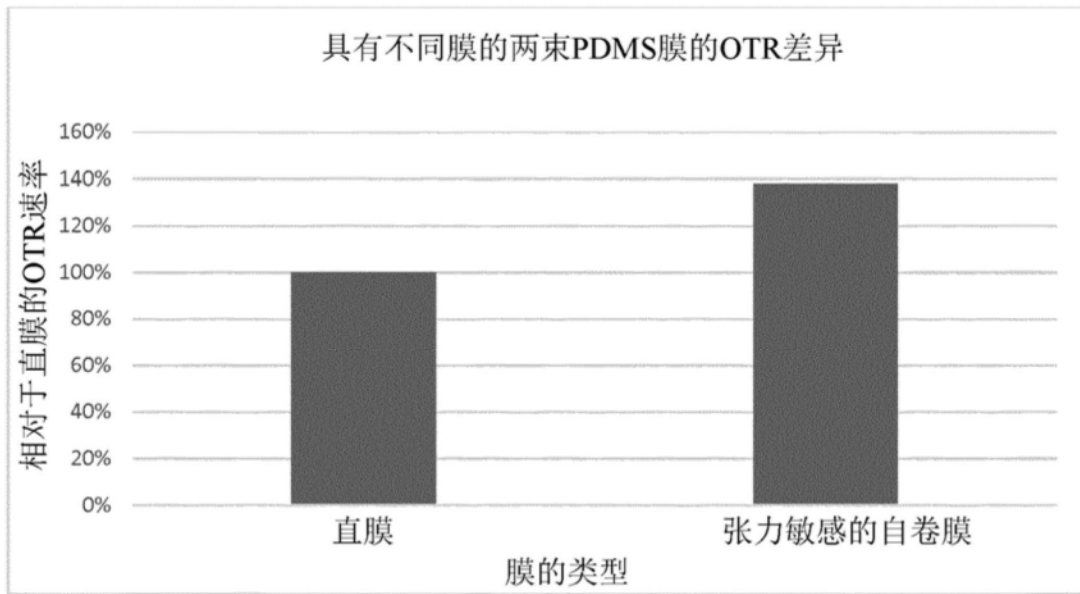


图7

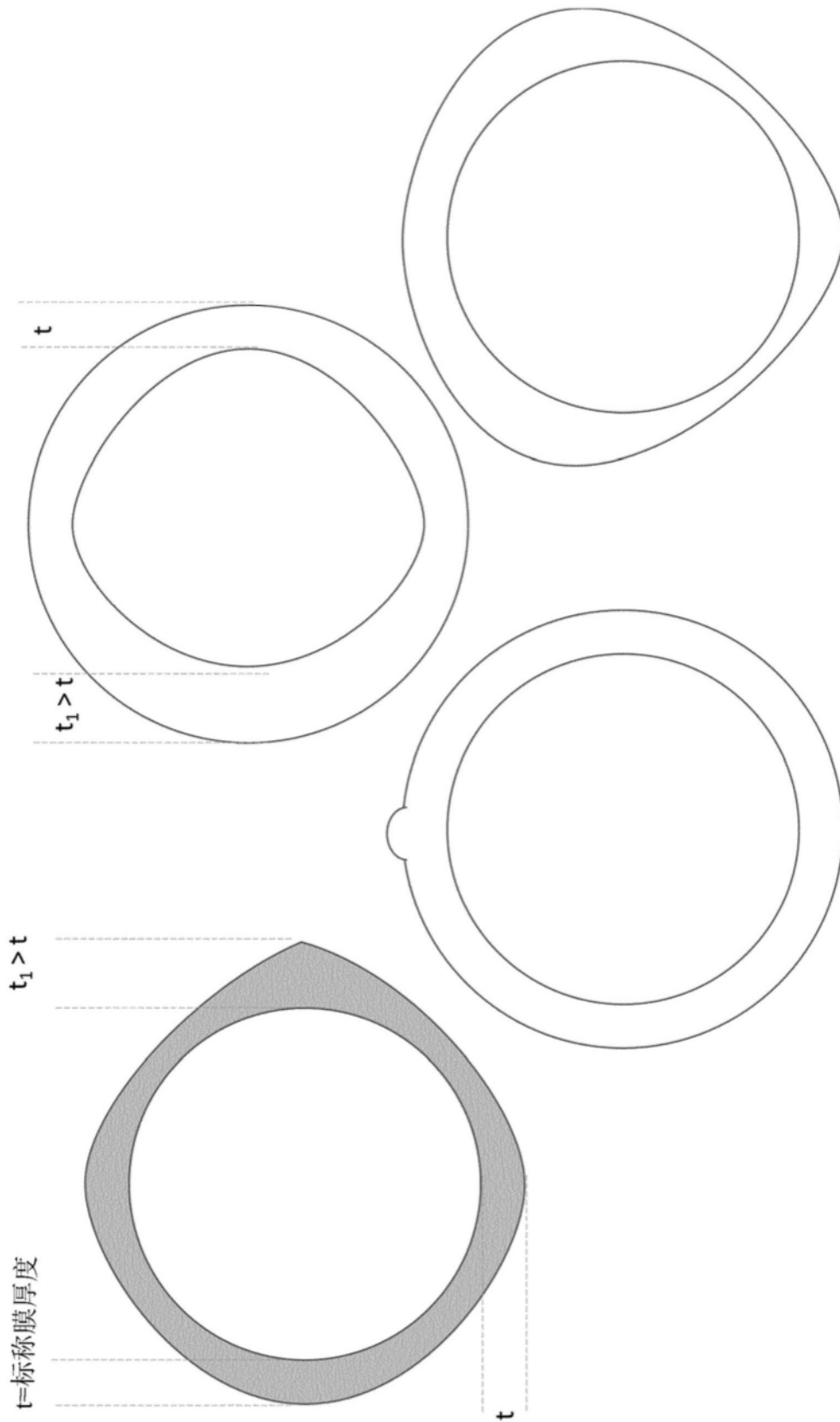


图8

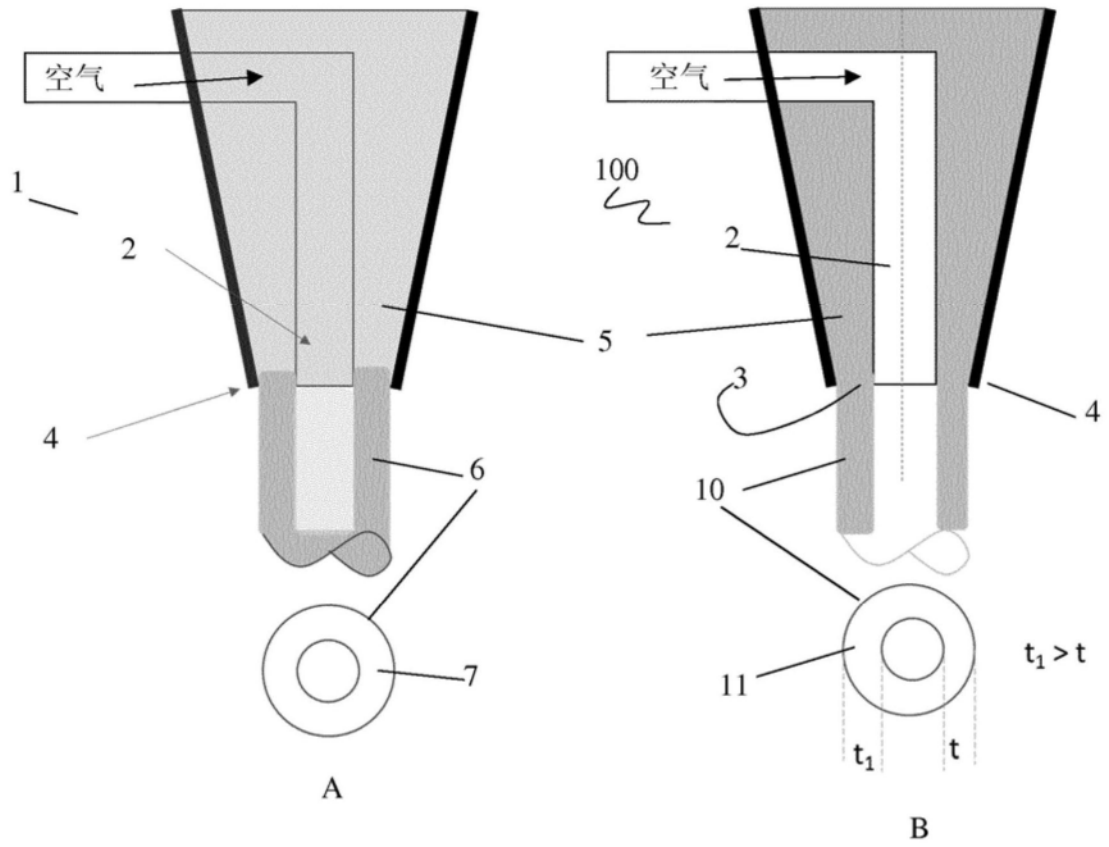


图9

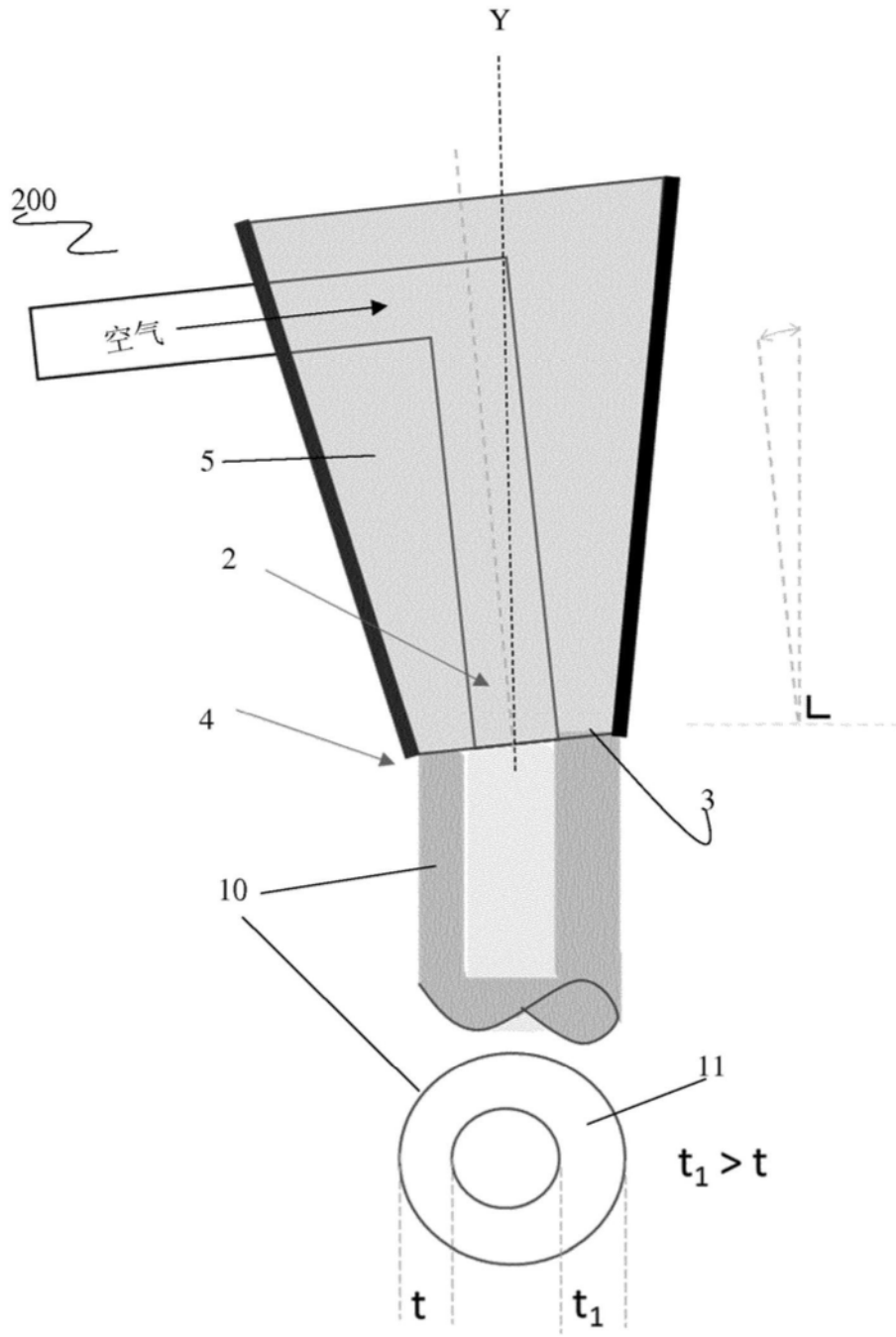


图10