

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 71/44 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02801530.4

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250326C

[22] 申请日 2002.3.7 [21] 申请号 02801530.4

[30] 优先权

[32] 2001.3.8 [33] JP [31] 64666/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002128 2002.3.7

[87] 国际公布 WO2002/072247 日 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.6

[71] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 赤松弘温 阿部弘嘉

审查员 孔德辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理（香港）有限公司

代理人 刘元金 邵红

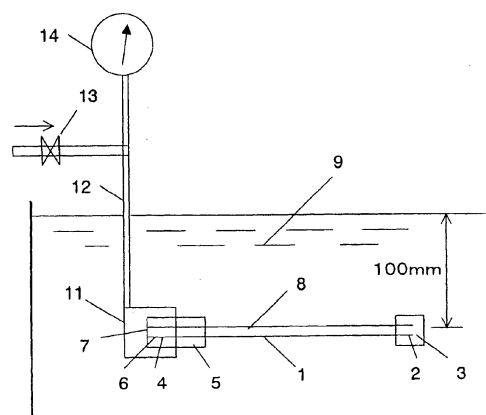
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

中空纤维膜、中空纤维膜组件和水净化器

[57] 摘要

一种中空纤维膜，其中，内径（Id）在 100 - 200 μm 范围内，壁厚（Mt）与内径（Id）之比（Mt/Id）为 0.9 - 1.1，起泡点（Bp）为至少 0.5MPa，以及自内表面起最多厚 10 μm 层内所存在孔的最大主轴（Di）和自外表面起最多厚 10 μm 层内所存在孔的最大主轴（Do）之比（Di/Do）在 10.0 - 15.0 范围内；一种由该中空纤维膜组成的中空纤维膜组件；以及一种由中空纤维膜组件形成的水净化器。



1. 一种中空纤维膜, 其中, 内径 I_d 在 $100-200\mu m$ 范围内, 壁厚 M_t 与内径 I_d 之比 M_t/I_d 为 $0.9-1.1$, 起泡点 B_p 为至少 $0.5MPa$, 以及自内表面起最多厚 $10\mu m$ 层内所存在孔的最大主轴 D_i 和自外表面起最多厚 $10\mu m$ 层内所存在孔的最大主轴 D_o 之比 D_i/D_o 在 $10.0-15.0$ 范围内, 并且 其中该中空纤维膜由聚砜和聚乙烯吡咯烷酮制成, 而且聚乙烯吡咯烷酮在中空纤维膜中占的重量比为 $1.0-3.0$ 重量%。

2. 包含许多固定在底基上的中空纤维膜的中空纤维膜组件, 其中各中空纤维膜的一端开口, 另一端密封, 模式是各中空纤维膜在某一方向上平行排列, 或其中各中空纤维膜两端都开口, 模式是各中空纤维膜在某一方向上平行然后拐弯并在相反方向上平行排列, 其特征在于所述中空纤维膜是权利要求 1 中所述的中空纤维膜。

3. 按照权利要求 2 的中空纤维膜组件, 其中, 在含 $20ppm$ 颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu m$ 粉尘的原水在 $0.41MPa$ 压力作用下流动 1.5 分钟然后中止 0.5 分钟, 以及反复流动与中止直到流量减小到初始流量 25% 的情况下, 净化水的浊度变为 0.15 或更小, 以及其中, 在流动与中止已重复到净化水的浊度变为 0.15 后, 在外周出现短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜的的概率为 0.1% 或更小。

4. 按照权利要求 2 的中空纤维膜组件, 其中, 在含 $10^7-10^8CFU/100ml$ 大肠杆菌数 $RWBcn$ 且含 $20ppm$ 颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu m$ 粉尘的原水在 $0.41MPa$ 压力作用下流动 4 分钟然后中止 36 分钟, 以及流动与中止反复了 12 次的情况下, 原水中的大肠杆菌数 $RWBcn$ 与净化水中的大肠杆菌数 $FWBcn$ 满足下式:

$$LOG_{10}(RWBcn) - LOG_{10}(FWBcn) > 6.0.$$

5. 按照权利要求 2 的中空纤维膜组件, 其中, 在含 $10^7-10^8CFU/100ml$ 假单胞菌数 $RWPmn$ 且含 $20ppm$ 颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu m$ 粉尘的原水在 $0.41MPa$ 压力作用下流动 4 分钟然后中止 36 分钟, 以及流动与中止重复了 12 次的情况下, 原水中的假单胞菌数 $RWPmn$ 与净化水中的假单胞菌数 $FWPmn$ 满足下式:

$$LOG_{10}(RWPmn) - LOG_{10}(FWPmn) > 6.0.$$

6. 一种水净化器, 由下列部件组成: 外壳、包含于外壳内的中空纤维膜组件、原水进入所述外壳内提供的所述中空纤维膜组件的

入口和经过所述外壳内提供的所述中空纤维膜组件滤过的净化水的出口，其特征在于所述中空纤维膜组件是权利要求 2-5 中任何一项所述的中空纤维膜组件。

中空纤维膜、中空纤维膜组件和水净化器

技术领域

- 5 本发明涉及一种中空纤维膜、一种包含许多这类中空纤维膜的中空纤维膜组件和一种由该中空纤维膜组件组成的水净化器。

本发明的中空纤维膜能优选用作中空纤维膜组件或水净化器中的原水过滤膜，用来净化压力高于约 0.4MPa 的高水压原水，例如，以得到饮用水。中空纤维膜组件或包含这种中空纤维膜的水净化器的净化能力能长期保持很高，即使原水压力很高。净化能力包括减少大肠杆菌或假单胞菌的能力。

技术背景

近些年来，为净化自来水，已使用活性炭吸收并除去氯气之类的气味以及能除去细菌和约 0.3 μm 悬浮固体的滤膜。滤膜包括微滤膜、超微滤膜、逆向渗透膜等。这些膜一般主要由聚乙烯、聚砷或聚丙烯制成。这些膜通常作为中空纤维膜、平板膜或管状膜供应。

在上述膜中，由聚砷制成的中空纤维膜普遍用作家用过滤器中的膜，因为它们具有优良的生物学特性、耐热性、耐化学性等。这类由聚砷制成的中空纤维膜公开在 JP 7-232044 A 和 JP 2000-334277 A 中。

文献中公开的中空纤维膜满足一定的标准，如美国国家卫生基础草案中的囊肿(孢子的减少)试验。

但是，业已发现，在用这类中空纤维膜作为家用过滤器中的滤膜来净化高水压原水的情况下，家用过滤器并不总能长期使用而保持高的净化能力，也就是说，并不总能长期保持减少指定物质的高效率。这使我们认识到有必要发展一种即使原水具有高水压仍有长使用寿命的家用过滤器。

另一方面，作为确定除去原水中所含细菌的能力的试验，目前有关于水净化器的 JWWA 条例 S102(1998)。该条例规定了一种包含下述步骤的方法：让水在 0.1MPa 的压力下通过一个水净化器，检查规定总流量净化水中所含的一般细菌和大肠杆菌；和一种包含下述步骤的方法：在对净化水取样后立即中止过滤，让水在水净化器中保持 24 小时，

然后让水流动 10 秒钟,对净化水取样,并检查净化水中所含的一般细菌和大肠杆菌。

但是,这类试验都是在低流动压力下的短时试验,而不是在更苛刻条件下的强制性试验。

- 5 本发明的目的是提供一种中空纤维膜,它能改进上述传统问题而且即使原水的流动压力高时仍然具有优良耐久性,且能保持高的过滤能力(对减少指定物质的高效率),并能高效减少大肠杆菌和假单胞菌。本发明的目的还包括提供一种中空纤维膜组件和一种水净化器。

发明内容

- 10 本发明中空纤维膜的内径(I_d)在 100-200 μm 范围内,壁厚(M_t)与内径(I_d)之比(M_t/I_d)为 0.9-1.1,起泡点(B_p)为至少 0.5MPa,以及自内表面起最多厚 10 μm 层内所存在孔的最大主轴(D_i)和自外表面起最多厚 10 μm 层内所存在孔的最大主轴(D_o)之比(D_i/D_o)在 10.0-15.0 范围内。

- 15 在上述本发明的中空纤维膜中,优选该中空纤维膜由聚砒和聚乙烯吡咯烷酮制成,以及聚乙烯吡咯烷酮在中空纤维膜中占 1.0-3.0 重量%。

- 本发明的中空纤维膜组件包含许多固定在底基上的上述本发明的中空纤维膜,其中各中空纤维膜的一端开口,另一端密封,模式是各中空纤维膜在某一方向平行排列,或其中各中空纤维膜两端都开口,模式是各中空纤维膜在某一方向上平行然后拐弯并在相反方向上平行排列(U形模式)。本发明的这种中空纤维膜组件叫做第一中空纤维膜组件。

- 25 在第一中空纤维膜组件中,优选在含 20ppm 颗粒尺寸等于或小于 5.0 μm 粉尘的原水在 0.41MPa 压力作用下流动 1.5 分钟然后中止 0.5 分钟,以及流动与中止重复到流量衰减到初始流量 25% 的情况下,净化水的浊度变为 0.15 或更小,以及在流动与中止已重复到净化水的浊度变为 0.15 后,在外周出现短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜的概率为 0.1% 或更小。本发明的这种中空纤维膜组件叫做第二中空纤维膜组件。

- 30 在第一中空纤维膜组件中,优选在含 10^7 - 10^8 CFU/100ml 大肠杆菌数(RWBcn)且含 20ppm 颗粒尺寸等于或小于 5.0 μm 粉尘的原水在

0.41MPa 压力作用下流动 4 分钟然后中止 36 分钟, 以及流动与中止重复了 12 次的情况下, 原水中的大肠杆菌数(RWBcn)与净化水的大肠杆菌数(FWBcn)满足下式:

$$\text{LOG}_{10}(\text{RWBcn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWBcn}) > 6.0$$

5 本发明的这种中空纤维膜组件叫做第三中空纤维膜组件。

在第一中空纤维膜组件中, 优选在含 10^7 - 10^8 CFU/100ml 假单胞菌数(RWPmn)且含 20ppm 颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu\text{m}$ 粉尘的原水在 0.41MPa 压力作用下流动 4 分钟然后中止 36 分钟, 以及流动与中止重复了 12 次的情况下, 原水中的假单胞菌数(RWPmn)与净化水中的假单胞菌数(FWPmn)满足下式:

$$\text{LOG}_{10}(\text{RWPmn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWPmn}) > 6.0$$

本发明的这种中空纤维膜组件叫做第四中空纤维膜组件。

15 本发明的水净化器由下列部分组成: 外壳、包含于外壳内的第 1-4 中空纤维膜中任一中空纤维膜组件、外壳内的原水进入中空纤维膜组件的入口和经中空纤维膜组件滤过的净化水的出口。

本发明的水净化器按需要在外壳内有用于未透过中空纤维膜的浓缩水的出口。

20 在用细菌进行中空纤维膜组件的能力试验中, 优选预先消毒该中空纤维膜组件。特别在假单胞菌的情况下, 因为它在环境中分布很广, 假单胞菌可能会沉积在拟试验的中空纤维膜组件上, 而在试验中必须避免这种沉积。

附图简述

图 1 是示意起泡点测量仪的前视图。

实施本发明的最佳模式

25 本发明的中空纤维膜能适于用作, 例如, 用来形成一个中空纤维膜组件的许多这类中空纤维膜, 组件在水净化器内, 水净化器安装在压力高达 0.41MPa 的自来水笼头上。

30 该中空纤维膜的内径(Id)在 100 - $200\mu\text{m}$ 范围内, 壁厚(Mt)与内径(Id)之比(Mt/Id)为 0.9-1.1。满足这些尺寸要求的中空纤维膜对内压与外压均有耐久性。

本发明中空纤维膜的起泡点(Bp)至少为 0.5MPa。

测定中空纤维膜起泡点(Bp)的方法如下:

图 1 示意了测量仪器的前视图。它使用 10 根中空纤维膜 1。这些中空纤维膜 1 的一端 2 用树脂 3 密封，另一端 4 插在塑料圆柱 5 中。在柱 5 的内周面和中空纤维膜 1 之间的间隙 6 中填充树脂以密封，在柱 5 左端面的中空纤维膜 1 的端面 7 处，中空部分是开口的。样品 8 装在水槽内水 9 中 10cm 深处，中空纤维膜 1 的纵向保持水平放置。

另一方面，在水槽内水 9 中有一个压力头 11 并连接压缩空气输入管 12，该管延出水 9 的表面。压缩空气输入管 12 通过一个减压阀 13 与压缩空气源相连(未示出)。延伸于减压阀 13 与压力头 11 之间的压缩空气输入管 12 上装有一个压力表 14。

10 在该测量仪中，增压速率为 0.1MPa/10 秒的压缩空气从压缩空气源通过压缩空气输入管 12 和中空纤维膜 1 的开口端面 7 供入中空纤维膜 1。在此期间，用肉眼观察起泡情况，测量在中空纤维膜 1 的纵向上均匀产生气泡时的压力。该压力就是起泡点(Bp)。

如果起泡点(Bp)小于 0.5MPa，则意味着中空纤维膜的孔太大。15 这表明该中空纤维膜 1 会泄漏许多 5.0 μm 和更小的细颗粒。

基本要求是本发明中空纤维膜的起泡点等于或大于 0.5MPa，优选起泡点等于或小于 0.8MPa。起泡点高于 0.8MPa 的中空纤维膜孔径太小，如果用于水净化器中，则会不理想地降低重要的流动能力。

在本发明的中空纤维膜中，自内表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(Di)与自外表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(Do)之比(Di/Do)在 10.0-15.0 范围内。20

为了获得该比值(Di/Do)，用 SEM 以 10,000 倍放大倍数拍摄中空纤维膜的截面，然后在 SEM 照片上，测量自内表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(Di)与自外表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(Do)，然后根据测量值计算比值。25

在比值(Di/Do)低于 10.0 的情况下，当中空纤维膜组件中的各中空纤维膜受开-关循环测试压力作用时，中空纤维膜很可能在靠近中空纤维膜组件灌封层(粘结剂树脂层)的部分受损。

如果该比值高于 15.0，则每个中空纤维膜的三维网络结构的网络30 变得很细。所以，当各中空纤维膜受开-关循环测试压力作用时，中空纤维膜会受损。

在水净化器中，用于其中的中空纤维膜的流动能力很重要。希望

中空纤维膜的流动能力较高。但是，流动能力较高时，在反复间歇地过滤含尘原水的情况下，中空纤维膜的寿命缩短。因此，优选中空纤维膜的流动能力在 $7.5\text{--}75.0\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$ 范围内。更优选的范围是 $22.5\text{--}45.0\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$ 。

- 5 作为中空纤维膜的主要组分，可以用聚砒、聚烯烃和乙烯基聚合物中任何一种。其中，优选聚砒。如果将聚砒与适量的亲水吡咯烷酮混合，则该混合物会提高中空纤维膜的力学强度，而且容易设计为达到适用于水净化器的大流量的细孔。

- 10 在聚乙烯吡咯烷酮与聚砒混合的情况下，优选聚乙烯吡咯烷酮在中空纤维膜中占 $1.0\text{--}3.0$ 重量%。更优选 $1.0\text{--}2.0$ 重量%。

- 家用水净化器一般包含 $400\text{--}900$ 根中空纤维膜。这些中空纤维膜在一个方向上平行排列，在纳入圆柱筒时，通常弯成 U-形。在圆柱筒的一端，中空纤维膜与圆柱筒用灌封树脂粘结密封。在这时密封中空纤维膜端面的情况下，随后要切去灌封树脂端以打开中空纤维膜的端面。
- 15

在用包含本发明中空纤维膜的中空纤维膜组件的情况下，如果间歇地重复在 0.41MPa 压力作用下流动 1.5 分钟然后中止 0.5 分钟，直到流量衰减到初始流量的 25% ，则净化水的浊度变为 0.15 或更小。

- 这意味着即使流动与中止反复了一段很长的周期，中空纤维膜也未受损。这表明，在中空纤维膜用于，例如，反复经受开-关循环压力作用的水净化器中的情况下，其寿命仍能维持一个很长的周期。
- 20

- 净化水的浊度是一个用比浊度单位 (NTU) 表示的值。浊度降低试验按 JIS S 3201 (1999) 规定的方法进行。浊度可以用，例如，HACH 生产的 2100 型浊度计进行分析。试验中所用的原水含 20ppm 颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu\text{m}$ 的粉尘。
- 25

在包含本发明中空纤维膜的中空纤维膜组件中，当流动与中止反复到净化水的浊度变为 0.15 时，外周出现短径比等于或小于 0.7 的中空纤维膜的概率为 0.1% 或更低。

- 其原因是本发明的中空纤维膜不大可能变形或断裂。这就延长了水净化器的寿命。
- 30

外周的短径比是指因外部压力而变形的中空纤维膜外周的短径比。出现短径比等于或小于 0.7 的中空纤维膜的概率可以通过下列步

骤获得：流动结束后卸下中空纤维膜，观察自灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面，并数出外周上与起始短径之比对应于 0.7 或更小的中空纤维膜的数目。

本发明的中空纤维膜和中空纤维膜组件可以如下方法生产：

- 5 将 15 份聚砜树脂 (P-3500, Amoco Performance Products 公司生产)、7 份聚乙烯吡咯烷酮 (K-90, BASF 生产)、75 份二甲基乙酰胺和 3 份水在 110℃ 溶解并搅拌 14 小时，以获得一种原液。该原液保持在 37℃，然后从一个环形狭缝口模中出料，与一股含聚乙烯吡咯烷酮、甘油和二甲基乙酰胺之比为 30:15:55 的射流一起进入 37℃ 和 70-90
- 10 % 相对湿度 (RH) 的空气。然后让该单丝浸在位于 70mm 以下的 80℃ 热水凝固浴中，进一步再通过 70-85℃ 热水，以得到一根中空纤维膜，然后绕成一个亨克。这样就形成了绕成一亨克的长中空纤维膜。

- 将绕成亨克的中空纤维膜切成一定的长度，形成由预定数目一定长度的中空纤维膜组成的纤维束。用 90℃ 热水淋洗该纤维束并在
- 15 100-150℃ 热处理。将热处理过的纤维在水中以 150-180° / 20cm 加捻并弯成 U-形。用 90℃ 热水淋洗该 U-形纤维束并在 100℃ 或低于 100℃ 烘干。这样就形成一束拟集成为中空纤维膜组件的中空纤维膜纤维束。

- 将该纤维束插入圆柱筒并在一端灌封，为了打开中空纤维膜的端
- 20 面，要切去灌封端，以产生一个中空纤维膜组件。

- 优选自中空纤维膜外表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_o) 小于自内表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_i)，尤其优选比值 (D_i/D_o) 为 10.0-15.0，因为在水被迫从每个中空纤维膜的外表面渗透到内表面的中空纤维膜组件中，这样能提高细菌减少率以
- 25 除去细菌。

在具有与上述特性相反特性的中空纤维膜中，细菌会渗透进每个中空纤维膜的内层，而且由于膜的厚度不能有效利用，隔菌能力下降。更进一步，细菌可能泄漏。

- 考虑到中空纤维膜中活性层(外层)的孔尺寸平均为 1.0 μm ，最大
- 30 为 3.0 μm ，要选择用来试验中空纤维膜细菌减少或细菌泄漏程度的细菌大小，即选择试验细菌的大小。

为进行含量试验，在本说明书中，选择土生克雷伯氏菌

(ATCC#33257), 一种大肠杆菌, 作为试验细菌。选择土生克雷伯氏菌(直径为 $0.3-1\mu\text{m}$, 长 $0.6-6\mu\text{m}$ 棒状)的其它原因是, 美国 EPA(环境保护机构)在建立细菌、病毒和囊肿的标准时用它作为试验细菌, 而且它很容易培养且对健康无害。

5 但是, 试验细菌不限于土生克雷伯氏菌, 而且任何尺寸相当于土生克雷伯氏菌的其它细菌也都可以用。

最近美国国家卫生基金委正在建立一个用水净化器除菌的标准, 而且作为标准所用的试验细菌, 假单胞菌因其在环境中分布很广且容易得到、容易培养而正在吸引人们的注意。

10 所以, 在本说明书中, 选择了绿脓杆菌(ATCC#10145, 直径 $0.7-1.0\mu\text{m}$, 长度为 $2.0-4.0\mu\text{m}$) 作为进行含量试验所用的另一种试验细菌。

实施例 1

将由 15 份聚砒树脂(P-3500, Amoco Performance Products 公司生产)、7 份聚乙烯吡咯烷酮(K-90, BASF 生产)、75 份二甲基乙酰胺和 3 份水在 110°C 溶解并搅拌 14 小时而获得的原液保持在 37°C , 从外径为 1.0mm 、内径为 0.5mm 的环形狭缝口模中出料, 并与一股聚乙烯吡咯烷酮、甘油和二甲基乙酰胺之比为 30:15:55 的射流一起进入 37°C 和相对湿度(RH)为 70-90% 的空气中, 然后让该单丝浸在位于 70mm 以下的 80°C 凝固浴中, 再通过 $70-85^{\circ}\text{C}$ 热水, 然后绕成一个亨克。

20 将绕成亨克的中空纤维膜切成 $18 \pm 0.5\text{cm}$ 长, 用 90°C 热水洗涤机洗涤, 然后在 120°C 热处理。

所得中空纤维膜的特性列于表 1。该中空纤维膜的内径(Id)为 $157\mu\text{m}$, 壁厚(Mt)为 $155\mu\text{m}$, 流动能力为 $28.6\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 以及起泡点(Bp)为 0.70MPa 。

25 自内表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴(Di)与自外表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴(Do)之比(Di/Do)是 11.6。

由总氮量分析法分析了该中空纤维膜中聚乙烯吡咯烷酮的含量, 30 发现是 2.0 重量%。

将如上所述获得的 900 根中空纤维膜平行排列, 在水中以 $150-180^{\circ}/20\text{cm}$ 加捻并弯成 U-形, 以形成一束, 然后用 90°C 热水淋洗之,

并在 80-100℃烘干, 以得到一束拟集成为中空纤维膜组件的纤维束。

将该中空纤维膜束插入一个圆柱筒并在一端灌封。切去灌封端以打开中空纤维膜的端面, 由此就得到一个中空纤维膜组件。

5 将该中空纤维膜组件安装在一个圆柱筒的中心部分, 以获得一个筒状元件。在该筒状元件的圆柱筒与中空纤维膜组件的圆柱筒之间的间隙中填装活性炭。筒状元件(水净化器)的结构在 JP 7-108260 A 或 JP 11-47733 A 中已有所述。

10 该筒状元件与一个能与笼头连接的选择阀相连。水被强迫流动 1.5 分钟, 然后中止 0.5 分钟, 重复流动与中止直到流量衰减到起始流量的 25%。

用来流动的水用以下方法获得: 用 $0.01\mu\text{m}$ 过滤器以 90% 的衰减率过滤自来水, 再用活性炭过滤器过滤, 以除去氯气, 再加入一种颗粒尺寸等于或小于 $5.0\mu\text{m}$ 的粉尘(标称 0-5 μm A.T.D., Powder Technology 公司生产)使其浓度达到 20ppm。在流动中, 水温控制在

15 $20\pm 2.5^\circ\text{C}$ 范围内, 在 0.41MPa 压力下强迫水流动而不控制流速。

在按常规过滤的情况下, 净化水的浊度表现为小于约 0.15。

结果列于表 1。当流量衰减到起始流量的 25% 时, 净化水的浊度为 0.08。此后, 为进一步验证可靠性, 重复流动与中止, 以一次流动与中止为一个循环, 则到第 500 个循环时, 净化水的浊度并不变为 0.15

20 或更多。当净化水的浊度超过 0.15 时, 流量是起始流量的 5%。

当净化水的浊度超过 0.15 时, 卸下中空纤维膜组件, 观察自灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面。没有发现外周短径比为 0.7 或更小的中空纤维膜。

实施例 2

25 如实施例 1 所述那样生产中空纤维膜并用来过滤水, 但绕成亨克、切成 $18\pm 0.5\text{cm}$ 长并用 90°C 热水淋洗过的中空纤维膜在 140°C 进行热处理。

结果列于表 1。所得中空纤维膜的尺寸是: 内径(Id)为 $170\mu\text{m}$, 壁厚(Mt)为 $153\mu\text{m}$ 。流动能力为 $36.1\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^2$, 以及起泡点(Bp)

30 为 0.70 MPa。

自中空纤维膜内表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴(Di)和自中空纤维膜外表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴(Do)

之比(D_i/D_o)为 12.3。

作为间歇流动的结果,当流量衰减到起始流量的 25% 时,净化水的浊度为 0.09。为进一步证实可靠性,重复流动与中止,并以一次流动与中止为一个循环,则在达到第 450 个循环时,净化水的浊度并未
5 变成 0.15 或更高。当净化水的浊度超过 0.15 时,流量是起始流量的 7%。

当净化水的浊度变成高于 0.15 时,卸下中空纤维膜组件,观察自灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面。在外周未见短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜。

10 对比实施例 1

生产中空纤维膜并用来过滤水,但所用的环形狭缝口模的外径为 1.0mm,内径为 0.7mm,以及绕成亨克、切成一定长度并用 90℃ 热水淋洗过的中空纤维膜在 140℃ 进行热处理。

结果列于表 1。所得中空纤维膜的尺寸是:内径(I_d)为 226 μm ,
15 壁厚(M_t)为 120 μm 。流动能力为 72.5 ml/Pa·h·cm²,以及起泡点(B_p)为 0.51MPa。

自中空纤维膜内表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(D_i)和自中空纤维膜外表面起最多 10 μm 厚层内所存在孔的最大主轴(D_o)之比(D_i/D_o)为 5.0。

20 作为间歇流动的结果,当流量衰减到起始流量的 25% 时,净化水的浊度为 0.12。但是,当进一步重复流动与中止时,在开始流动后第 97 个循环,净化水的浊度变得大于 0.15。这时,流量为起始流量的 15%。

当净化水的浊度变成高于 0.15 时,卸下中空纤维膜组件,观察自
25 灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面。在外周出现短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜的概率为 3.3%。

对比实施例 2

如对比实施例 1 所述那样生产中空纤维膜并用来过滤水,但绕成亨克、切成 18±0.5cm 长并用 90℃ 热水淋洗过的中空纤维膜在 135℃
30 进行热处理。

结果列于表 1。所得中空纤维膜的尺寸是:内径(I_d)为 220 μm ,壁厚(M_t)为 120 μm 。流动能力为 78.3 ml/Pa·h·cm²,以及起泡点(B_p)

为 0.45MPa。

自中空纤维膜内表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_i) 和自中空纤维膜外表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_o) 之比 (D_i/D_o) 为 4.5。

- 5 作为间歇流动的结果, 当流量衰减到起始流量的 25% 时, 净化水的浊度为 0.70。在第 66 个循环, 净化水的浊度变成 0.15。

当净化水的浊度变成高于 0.15 时, 卸下中空纤维膜组件, 观察自灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面。在外周出现短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜的概率为 3.5%。

10 对比实施例 3

如对比实施例 1 所述那样生产中空纤维膜并用来过滤水, 但绕成亨克、切成 $18 \pm 0.5\text{cm}$ 长并用 90°C 热水淋洗过的中空纤维膜在 120°C 进行热处理。

- 15 结果列于表 1。所得中空纤维膜的尺寸是: 内径 (I_d) 为 $221\mu\text{m}$, 壁厚 (M_t) 为 $131\mu\text{m}$ 。流动能力为 $69.0\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^2$, 以及起泡点 (B_p) 为 0.55MPa。

自中空纤维膜内表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_i) 和自中空纤维膜外表面起最多 $10\mu\text{m}$ 厚层内所存在孔的最大主轴 (D_o) 之比 (D_i/D_o) 为 4.1。

- 20 作为间歇流动的结果, 当流量衰减到起始流量的 25% 时, 净化水的浊度为 0.10。但是, 当进一步重复流动与中止时, 在流动开始后第 105 个循环, 净化水的浊度变得大于 0.15。这时, 流量是起始流量的 14%。

- 25 当净化水的浊度变成高于 0.15 时, 卸下中空纤维膜组件, 观察自灌封层起 10mm 范围内中空纤维膜的外表面。在外周出现短径比等于或小于 0.70 的中空纤维膜的概率为 4.7%。

实施例 3

- 30 用实施例 1 中生产的中空纤维膜作细菌含量试验。也就是, 中空纤维膜的内径 (I_d) 为 $157\mu\text{m}$, 壁厚 (M_t) 为 $155\mu\text{m}$ 。流动能力为 $28.6\text{ ml/Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 。

平行排列 900 根这样的中空纤维膜并在水里以 $150-180^\circ/20\text{cm}$ 加捻且弯成 U-形, 以制成一束, 用 90°C 热水淋洗该束并在 $80-100^\circ\text{C}$

烘干，以获得一束拟集成为中空纤维膜组件的纤维束。

如实施例 1 所述灌封该中空纤维膜束，以获得一个中空纤维膜组件。如实施例 1 所述，将该中空纤维膜组件装在一个圆柱筒内，并用活性炭填充间隙，以获得一个水净化器。

5 用该水净化器作下列为期共 13 天的流动试验。在该周期内，土生克雷伯氏菌数目 (RWBCn) 保持为 10^7 - 10^8 CFU/100 ml。

10 在第 1 天至第 6 天期间，在 0.41MPa 压力下于 15-25℃ 强迫含尘水 A (所用水：经过滤并脱氯，pH 6.5-8.5，含尘量 0.1-0.7ppm，TDS (溶解固体总量：用海盐调节) 50-500 mg/L) 流动，每天 12 个循环，一个循环为 40 分钟，由流动 4 分钟和中止 36 分钟组成。

在第 7 和第 8 天，停用该水净化器。

15 该试验旨在模拟一般家庭中的普遍使用条件。一般家庭中，水净化器并不总是连续使用，而常常是间歇使用的。水净化器不用时，留在水净化器内水中的细菌很可能会生长。上述试验旨在用来证实有这样一种情况下水净化器的细菌减少能力。

20 在第 9 天和第 10 天，在 15-25℃ 还强迫含尘水 B (pH 9.0 ± 0.2 ，含尘量 20ppm 或更多，TDS 1500 ± 150 mg/L) 一起流动。在第 11 天和第 12 天，停用该水净化器。停用的原因与第 7 天和第 8 天的相同。在第 13 天，在与第 10 天相同的条件下强迫水流动。对刚中止后立即过滤的净化水也进行采样。

在每一点，取 3 个样品 (n) 以得到细菌数目。细菌数按美国 California ELAP (健康服务环境实验室甄别程序) 获得。在泄漏细菌数为零的情况下，用值 1 计算对数减量。

25 如上所述，对原水和净化水取样，得到每一试验天原水中的大肠杆菌数 (RWBCn) 和净化水中的大肠杆菌数 (FWBCn)，并计算 $\text{LOG}_{10}(\text{RWBCn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWBCn})$ ，以得到对数减量。结果列于表 2 中。各样品每一试验天的对数减量和对所有试验天的平均对数减量都大于 6.0，由此证实有很高的除菌能力。

实施例 4

30 将与实施例 3 中所用的相同水净化器真空密封在一个袋内，减压至 -0.099MPa。在相对湿度 (RH) 50-70% 的湿度中保持 15 分钟，并用由 20% 环氧乙烷气体 (EOG) 和 80% CO_2 组成的混合气体在 0.1MPa 和 42

℃灭菌 5 小时。然后减压至-0.092MPa,并用空气将袋内加压到大气压。该操作重复 5 次,以制成水净化器供试验用。

用该水净化器作为期共 13 天的流动试验。在此期间,原水中的假单胞菌数目(RWPcn)保持为 10^7 - 10^8 CFU/100ml。

5 在第 1 天至第 6 天期间,在 0.41MPa 压力和室温下反复强迫含尘水 C(所用水:经过滤并脱氯,pH 6.5-8.5,TOC(有机碳总量)0.1-5 mg/L,用腐殖酸调节,含尘量 0.1-0.7ppm, TDS(溶解固体总量:用海盐调节)50-500mg/L)流动,每天 12 个循环,一个循环为 40 分钟,由流动 4 分钟和中止 36 分钟组成。

10 在第 7 和第 8 天,停用该水净化器。停用的理由与实施例 3 的相同。

在第 9 天和第 10 天,还强迫含尘水 D(所用水:经过滤并脱氯,pH 9.0 ± 0.2 , TOC 为 10 mg/L 或更高,腐殖酸,含尘量为 20ppm 或更多, TDS 1500 ± 150 mg/L)在 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 一起流动。

15 在第 11 天和第 12 天,停用该水净化器。停用的理由与实施例 3 中的相同。

在第 13 天在与第 10 天相同的条件下强迫水流动。

在每一个试验天中点,取水样计算细菌数。同时也对刚中止就立即过滤的净化水采样。在每一点,不论原水或净化水,各取一个样品。

20 第一天,在开始时取样,在第 3、6、9 天和 13 天,于开始后 4 小时取样(n)。在第 10 天,于流动结束时取样。获得各样品的细菌数。

细菌数按 US California ELAP(健康服务环境实验室甄别程序)指南获得。在泄漏细菌数为零的情况下,用值 1 计算对数减量。

25 如上所述,对原水和净化水取样,得到每一试验天原水中的假单胞菌数(RWPmn)和净化水的假单胞菌数(FWPmn),并计算 $\text{LOG}_{10}(\text{RWPmn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWPmn})$ 。结果列于表 3 中。如表 3 所示,对数减量大于 6,说明有一个高的除菌能力。

表 1

	中空纤维膜			流动能力 (ml/Pa·h·m ²)	孔的最大 主轴比 (Di/Do)
	内径 (Id) (μm)	壁厚 (Mt) (μm)	壁厚/内径 (Mt/Id)		
实施例 1	157	155	0.99	28.6	11.6
实施例 2	170	153	0.90	36.1	12.3
对比 实施例 1	226	120	0.53	72.5	5.0
对比 实施例 2	220	120	0.55	78.3	4.5
对比 实施例 3	221	131	0.59	69.0	4.1

表 1(续)

	起泡点 (Bp) (MPa)	在高于规定浊度下流量相 对于起始流量的下降率 (%)	变形中空纤维 膜的出现概率 (%)
实施例 1	0.70	93	0
实施例 2	0.70	93	0
对比 实施例 1	0.51	85	3.3
对比 实施例 2	0.45	71	3.5
对比 实施例 3	0.55	86	4.7

表 2 土生克雷伯氏菌下降率

 $\text{LOG}_{10}(\text{RWBcn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWBcn})$

经过 天数	细菌含量 (CFU/ml)	试验结果			LOG 减量 *1 平均
		样品			
		1	2	3	
1	5. 0×10 ⁷	1	1	1	7. 7
3	2. 7×10 ⁸	1	1	1	8. 4
6	1. 6×10 ⁸	1	1	1	8. 2
*2	3. 3×10 ⁷	9500	1	1	6. 2
9	3. 3×10 ⁷	1	1	1	7. 5
10	2. 6×10 ⁷	1	1	1	7. 4
*2	1. 0×10 ⁸	3	1	1	7. 9
13	1. 0×10 ⁸	1	1	1	8. 0
					7. 7

*1: 样品 1-3 的平均值

*2: 中止后立即过滤获得的样品

5

表 3 假单胞菌下降率

 $\text{LOG}_{10}(\text{RWPmn}) - \text{LOG}_{10}(\text{FWPmn})$

经过 天数	细菌含量 (CFU/ml)	试验结果			LOG 减量 *1 平均
		样品			
		1	2	3	
1	9.0×10 ⁷	<1	<1	<1	>8.0
3	2.4×10 ⁸	<1	<1	<1	>8.4
6	7.8×10 ⁸	<1	<1	<1	>8.9
7-8		<1	<1	<1	
9	1.5×10 ⁸	<1	<1	<1	>8.2
10	1.0×10 ⁷	<1	<1	<1	>7.0
11-12		<1	<1	<1	
13	1.5×10 ⁷	<1	<1	<1	>7.2
					>8.0

*1: 样品 1-3 的平均值

“<1”: 即小于检测极限

工业可应用性

5 本发明中空纤维膜的内径(I_d)在 $100-200\mu m$ 范围内, 壁厚(M_t)与内径(I_d)之比(M_t/I_d)为 $0.9-1.1$, 起泡点(B_p)为至少 $0.5MPa$, 其中, 自内表面起最多厚 $10\mu m$ 层内所存在孔的最大主轴(D_i)和自外表面起最多厚 $10\mu m$ 层内所存在孔的最大主轴(D_o)之比(D_i/D_o)在 $10.0-15.0$ 范围内。该中空纤维膜具有高的流动能力和优良的抗内压与外压的耐久性。

10 包含这种中空纤维膜的中空纤维膜组件和含该中空纤维膜组件的水净化器, 使用时具有高的流动能力和优良的抗内压与外压的耐久性。

该水净化器在用于由高水压供应原水的区域时具有优良的耐久性, 而且其高过滤能力能保持很长一段时间。

由于水净化器减少大肠杆菌和假单胞菌, 可有效地用于带许多细菌的区域。

15

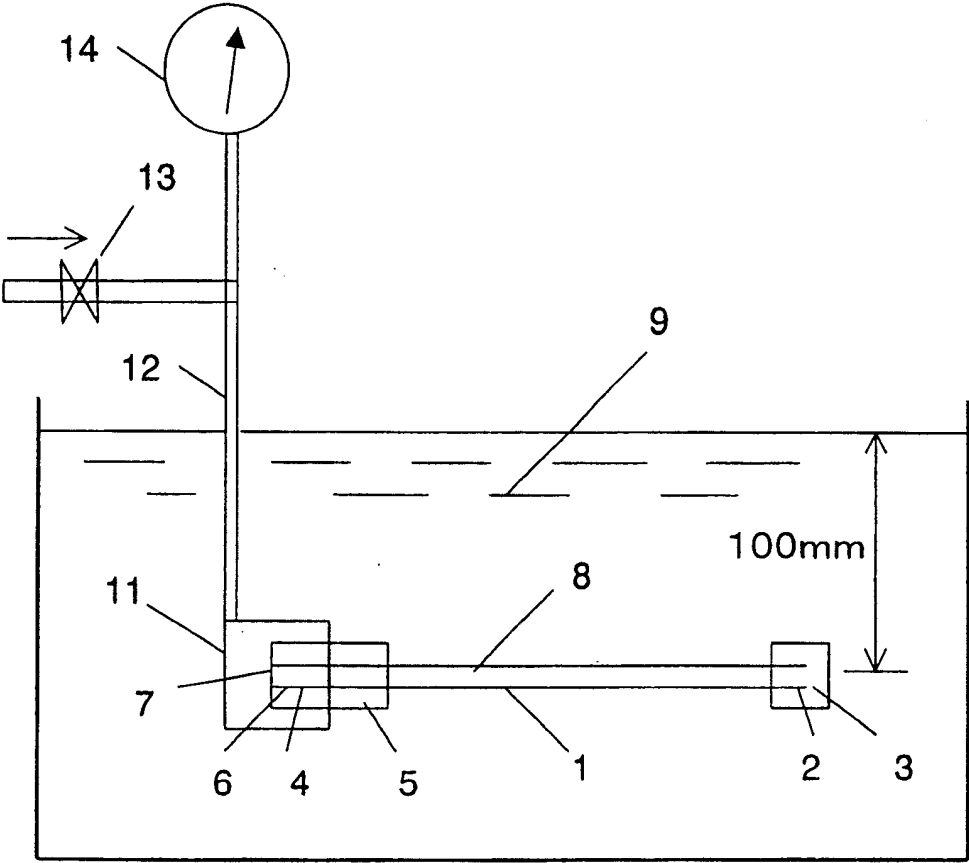


图 1