

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01D 39/06

B01D 39/20 B01J 20/00

C04B 38/00

//(C04B38/00,14:

08,14:14)

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96199962.4

[43]公开日 1999年2月24日

[11]公开号 CN 1209079A

[22]申请日 96.6.17 [21]申请号 96199962.4

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事

[30]优先权

务所

[32]96.2.16 [33]US [31]08/602,583

代理人 龙传红

[86]国际申请 PCT/US96/10465 96.6.17

[87]国际公布 WO97/29829 英 97.8.21

[85]进入国家阶段日期 98.8.11

[71]申请人 先进矿物公司

地址 美国加利福尼亚

[72]发明人 S·K·帕尔姆 T·R·史密斯

J·C·希尤 J·S·罗尔斯顿

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 复合过滤介质

[57]摘要

本发明涉及复合过滤介质，包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上；以及这种复合过滤介质的制备和使用方法。更具体地，本发明涉及复合过滤介质和复合过滤介质制品，包括一种具有适用于过滤的特有的复杂多孔结构的起过滤作用的组分，如生物二氧化硅制品(例如硅藻土)或天然玻璃制品(如膨胀珍珠岩)，烧结到一种基质组分上，如工程聚合物(例如，玻璃、结晶矿物、热塑性塑料和金属)，基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度。本发明的复合过滤介质提供了优异的性能，如高的渗透率、低的离心湿密度、低方石英含量和独特形状的颗粒(如纤维)。

## 权 利 要 求 书

---

1、一种先进复合过滤介质，包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。

2、一种根据权利要求1的先进复合过滤介质，其中，所说的介质的渗透率大于所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的简单混合物的渗透率，其中，在所说的简单混合物中，所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与制备所说的介质所用的比例相同。

3、一种根据权利要求1或2的先进复合过滤介质，其中，所说的介质的渗透率比所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的简单混合物的渗透率大5%或更多，其中，在所说的简单混合物中，所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与制备所说的介质所用的比例相同。

4、一种根据权利要求1-3的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的介质的中值颗粒尺寸大于所说的起过滤作用的组分的中值颗粒直径和所说的基质组分的中值颗粒直径的加权平均；其中，在计算所说的加权平均时，所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与制备所说的介质所用的比例相同。

5、一种根据权利要求1-4的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的介质的中值颗粒直径比所说的起过滤作用的组分的中值颗粒直径和所说的基质组分的中值颗粒直径的加权平均大5%或更多；在计算加权平均时，所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与制备所说的介质所用的比例相同。

6、一种根据权利要求1-5的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的起过滤作用的组分包括生物二氧化硅或天然玻璃。

7、一种根据权利要求1-5的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的起过滤作用的组分包括硅藻土、珍珠岩、浮石、黑曜岩、松脂岩或火山灰。

8、一种根据权利要求1-5的任一个的先进复合过滤介质，其中，所

说的起过滤作用的组分包括硅藻土、珍珠岩或火山灰。

9、一种根据权利要求1-5的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的起过滤作用的组分包括硅藻土。

10、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括玻璃、结晶矿物、热塑性塑料、金属或金属合金。

11、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种天然玻璃。

12、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括珍珠岩、浮石、黑曜岩、松脂岩或火山灰。

13、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括珍珠岩。

14、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括熔融的珍珠岩。

15、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种合成玻璃。

16、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种结晶矿物。

17、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括矿物棉或岩棉。

18、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种热塑性塑料。

19、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种具有热塑性性能的热固性聚合物。

20、一种根据权利要求1-9的任一个的先进复合过滤介质，其中，所说的基质组分包括一种金属或金属合金。

21、一种根据权利要求1-20的任一个的先进复合过滤介质，特点在于方石英含量为1wt%或更少。

22、一种含有一种先进复合过滤介质的组合物，所说的介质包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧

密结合在所说的基质组分上。

23、一种根据权利要求 22 的组合物，其中，所说的先进复合过滤介质是根据权利要求 1 – 21 的任一项的介质。

24、一种根据权利要求 22 或 23 的组合物，其中，所说的组合物的形式为粉末、板、棒或滤筒。

25、一种根据权利要求 22 或 23 的组合物，其中，所说的组合物是整体载体、团粒载体、整体基体或团粒基体的形式的。

26、一种过滤方法，包括使含有悬浮颗粒的流体通过隔膜上负载的过滤助剂材料，其中，所说的过滤助剂材料包括一种先进复合过滤介质，所说的介质包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。

27、一种根据权利要求 26 的方法，其中所说的过滤助剂包括一种根据权利要求 1 – 21 的任一项的先进复合过滤介质，或根据权利要求 22 – 24 的任一项的组合物。

# 说 明 书

---

## 复合过滤介质

本发明涉及由一种起过滤作用的组分和一种基质组分构成的先进复合过滤介质，及其制备和使用方法。更具体地，本发明涉及先进复合过滤介质和含起过滤作用组分的先进复合过滤制品，例如一种生物二氧化硅制品（例如，硅藻土）或天然玻璃制品（如膨胀珍珠岩）等，它产生适用于过滤的特殊的多孔的复杂结构，该组分通过加热烧结到基质组分上，如软化温度低于所说的起过滤作用组分的软化温度的工程聚合物（例如，玻璃、晶体矿物、热塑性塑料和金属等）。

### 相关技术描述

在本申请书全文中，各种出版物、专利和公开的专利申请书被引用参考；可以在本说明书末尾的权利要求书之前找到这些文件的完整引用。为了更完整地描述本发明涉及的技术现状，可参考本发明参考的出版物、专利和公开的专利申请的内容。

本发明涉及先进的复合过滤介质，包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，其中，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。与简单的混合物不同，简单的混合物在悬浮（例如，在流体中）或输送或运输过程中容易分层，而本发明的先进复合过滤介质中起过滤作用的组分和基质组分例如通过加热烧结等方法紧密地结合。

本发明的先进复合过滤介质在与目前可以得到的过滤介质相同的许多用途中是有用的，但是提供了一种或多种对过滤应用特别有价值的独特性能，例如增大了渗透性、低的离心湿密度、低的方石英含量、和/或独特形状的颗粒（例如纤维），以及改进了的效率和/或经济性。

在过滤领域中，颗粒与流体分离的许多方法使用硅藻土制品或天然玻璃制品作为过滤助剂。这些硅质材料独特的复杂多孔结构对于过滤过程中的颗粒的物理截留是特别有效的。这些复杂的多孔结构产生有空隙的网络，从而产生可以飘浮的过滤介质颗粒，其表观密度类似于其悬浮流体的密

度。通常在改善含有悬浮颗粒或颗粒状物质或具有一定浊度的流体的透明度时使用过滤制品。

在有时称为“预涂层”的步骤中，硅藻土或天然玻璃制品通常在过滤过程中用于隔膜，来改善透明度并增大流量。在通常称为“主体喂料”的步骤中，硅藻土或天然玻璃制品通常还直接添加到流体中，在流体过滤时减小不希望存在的颗粒在隔膜上的负荷，同时保持计划的液体流速。取决于所涉及的特定分离过程，硅藻土或天然玻璃制品可以用于预涂层步骤中或主体喂料步骤中，或者在这两个步骤中都用。多孔介质过滤的工作原理已经发展了许多年（Carman, 1937; Heertjes, 1949, 1966; Ruth, 1946; Sperry, 1916; Tiller, 1953, 1962, 1964），最近，又从其实用方面（Cain, 1984; Kiefer, 1991）及其基础的理论原理方面（Bear, 1988; Norden, 1994）详细地进行了评述。

在某些情况下，硅藻土或天然玻璃制品在过滤过程中可以表现出优异的吸附性能，这大大地增强了流体的澄清或提纯。这些吸附性能是非常特殊的，取决于被吸附物质对硅藻土表面的弱电荷的吸引的弱作用力，或者取决于在硅藻土表面产生的硅醇（即， $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ）官能团的反应活性。例如，离子化的硅醇基团（即， $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ）可以与溶液中的酸性物质（如柠檬酸，即 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ）提供的水化酸离子（即， $\text{H}_3\text{O}^+$ ）反应在表面处吸附 $\text{H}^+$ 。在某些情况下，珍珠岩制品，尤其是那些经过表面处理的珍珠岩制品在过滤过程中也可以表现出优异的性能，从而大大增强流体的澄清或提纯（Ostreicher, 1986）。

在某些过滤应用中，不同的硅藻土制品可以混合在一起，或者把不同的天然玻璃制品混合在一起，来进一步改进或优化过滤过程。另外，有时也可以把硅藻土制品和天然玻璃制品混合在一起，或者与其它物质混合在一起。在某些情况下，这些混合物可以包括简单的混合物，例如，与纤维素、活性炭、粘土、石棉或其它材料的混合物。在某些情况下，这些混合物是更复杂的混合物，其中，硅藻土或天然玻璃制品与其它成分紧密混合制成板、棒、滤筒、块体或团粒介质，用作支撑体、基体或用于催化剂的制备过程中。

这些硅藻土或天然玻璃制品中任何一种的更加精心的改进物可以用于

过滤或分离，例如，包括对硅藻土或天然玻璃制品，混合物或其组合进行表面处理或化学物质的吸附。

硅藻土和天然玻璃制品特有的二氧化硅复杂多孔结构还为聚合物提供防堵塞性能的商业用途。硅藻土制品通常用于改变涂料、搪瓷釉、油漆以及相关的涂层和漆面的外观或性能。硅藻土制品也可以用作色谱载体，特别适用于气-液色谱法。最近的综述（Breese, 1994; Engh, 1994）对硅藻土的性质和用途提供了特别有用的介绍。许多天然玻璃制品，例如包括膨胀珍珠岩、浮石和膨胀浮石也具有优异的填料性能。例如，膨胀珍珠岩制品通常用作隔热填料、树脂填料以及用于纺织涂层的制造。

制备整体的或团粒的介质的方法在下列事实上不同于制备先进的复合过滤介质的方法，即添加到整体的或团粒的介质中的成分是在热处理之前作为加工助剂（例如粘土）加入的，通常在热处理之前为未烧成的混合物提供生坯强度（例如，使它能够进行挤压、成形、注模、浇铸或生坯混合物的整形）而不是作为先进过滤介质要求的功能组分加入的。加工助剂的加入不会对所得的整体的或团粒状介质制品的过滤特性有所贡献，但是这些制品仍然可以用于蛋白质、酶和微生物的固定。在用分散的颗粒相的物理混合物制成的技术陶瓷的加工中的热处理过程（即烧成）的目的是产生致密的均质的陶瓷材料（Reynolds, 1976），这不同于本发明的先进复合过滤介质烧结后的不均匀组分。

### 发明概述

本发明的一个方面涉及先进的复合过滤介质，包括(i)一种起过滤作用的组分，(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。

在一个优选的实施方案中，所说的先进复合过滤介质的渗透率大于所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分（更优选的是大于5%或更多）的简单混合物的渗透率，其中，在所说的简单混合物中所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与所说的介质制备过程中所用的比例是相同的。

在另一个优选的实施方案中，所说的先进复合过滤介质的平均颗粒直

径大于所说的起过滤作用的组分的平均颗粒直径和所说的基质组分（更优选的是大于 5 % 或更多）的平均颗粒直径的加权平均值，其中，所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分的比例与在所说的介质的制备过程中所用的比例是相同的。

在另一个优选的实施方案中，起过滤作用的组分包括生物二氧化硅和/或天然玻璃；更优选的是所说的起过滤作用的组分包括硅藻土、珍珠岩、浮石、黑曜岩、松脂岩、和/或火山灰；更优选的是所说的起过滤作用的成分包括硅藻土、珍珠岩和火山灰；更优选的是所说的过滤组分包括硅藻土。

在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括玻璃、结晶矿物、热塑性塑料、金属、和/或金属合金。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括天然玻璃、更优选的是选自珍珠岩、浮石、黑曜岩、松脂岩和火山灰，最优选的是珍珠岩或熔融珍珠岩。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括合成玻璃。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括纤维玻璃。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括矿物棉或岩棉。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括热塑性塑料或具有热塑性性能的热固性聚合物。在另一个优选的实施方案中，所说的基质组分包括金属或金属合金。

在另一个优选的实施方案中，所说的先进复合过滤介质的特点还在于方石英含量为 1wt % 或更少。

本发明的另一个方面涉及包括本文所述的先进复合过滤介质的组合物，所说的介质包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，其中，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。在一个优选的实施方案中，所说的组合物是粉末形式的。在另一个优选的实施方案中，所说的组合物是板、棒或滤筒的形式的。在另一个优选的实施方案中，所说的组合物是块状载体或团粒状载体形式的。在另一个优选的实施方案中，所说的组合物是整体基体或团粒状基体形式的。

本发明的另一个方面涉及过滤的方法，包括使含有悬浮颗粒的流体通过助滤材料的步骤，优选的是助滤材料支撑在隔膜上，其中所说的助滤材料包括一种本文所述的先进的复合过滤介质，所说的介质包括(i)一种起过

滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，其中，所说的起过滤作用的组分紧密地结合在所说的基质组分上。

正如将会清楚的那样，本发明一个方面的优选的特征和特性适合于本发明的任何其它方面。

#### 优选实施方案说明

##### A. 本发明的先进复合过滤介质

本发明的先进复合过滤介质包括(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，其中，所说的起过滤作用的组分紧密地结合在所说的基质组分上。

颗粒与流体分离的许多方法采用硅质介质材料，如硅藻土、珍珠岩、浮石或火山灰作为过滤介质。这些硅质介质材料特有的复杂多孔结构对于过滤过程中颗粒的物理截留是特别有效的；所以，把它们用作本发明的起过滤作用的组分。在热处理过程中尺寸稳定性和机械性能的保持是工程聚合物和一些其它材料的特征，这使它们可以用作本发明的基质组分。在本发明的先进复合过滤介质中，基质组分优选的是通过加热烧结紧密地与起过滤作用的组分结合，而不仅仅是混合在一起。不同于本发明的先进复合过滤介质，这样的简单混合物在悬浮（例如在流体中）或输送或运输时趋于分层。本文所用的术语“简单混合物”是传统意义的，是指机械混合物（例如，没有经过加热烧结的）。

本发明的先进复合过滤介质可以方便地认为是起过滤作用的组分和基质组分的结合体。本文所用的术语“结合体”是传统意义的，是指把颗粒结合成结合体的任何方法或作用。结合方法的一个实例是加热烧结，其中，使颗粒变成结合体（即，紧密结合在一起），因此，通过加热但没有熔化形成一种“结合体”。值得注意的是，在加热烧结过程中，结合过程没有进行到形成均匀介质（陶瓷）的温度。因此，在本发明的先进复合过滤介质中，把起过滤作用的组分和基质组分结合在一起并紧密结合，但是保持那些在所得的制品中被认为是需要的物理和化学性质，所以，增强了所得的制品的整体性能。

本文所用的术语“软化温度”是传统意义的，是指物质开始软化的温度，通常伴随着硬度和粘度的降低。对于许多工程聚合物，软化温度常常更具体地称为玻璃转化温度，有时称为二级转化温度，该温度是在温度继续升高时聚合物链开始蠕动的温度，即聚合物从刚性的玻璃态变成柔性固体的温度。例如，聚醚酮的玻璃转化温度约为 330°F（即，165 °C），而钠钙玻璃的软化温度约为 1290°F（即 700 °C）。虽然已经开发了通常采用热力学分析的标准实验方法（例如，American Society for Testing and Materials（美国材料与试验协会），1995），但是在实验室研究中常常可以用目测估计而不采用复杂的定量测定。

### 1. 起过滤作用的组分

用于本发明的一种特别优选的起过滤作用的组分来自生物二氧化硅（即二氧化硅， $\text{SiO}_2$ ），它具有硅藻土特有的复杂多孔结构的二氧化硅。目前硅藻土制品广泛应用于许多用途中，包括但是不局限于分离、吸附、载体、和功能填料等用途。

硅藻土制品从硅藻土（也称为 kieselguhr）制得，是一种富含硅藻的硅藻细胞，即外壳的沉积物。硅藻是一种多种排列的微小的单细胞金棕色 Bacillariophyceae 类海藻，其中，在具有变化的和复杂结构的华丽的硅藻细胞内含有细胞质。这些硅藻细胞具有足够的耐用性，在保持化学平衡的条件下保存时，能够经过长期的地质年代而保持其大部分多孔结构。目前，硅藻土制品可以通过各种方法用多种资源制造，提供了物理和化学特性的多样性。最近的综述（Breese, 1994; Engh, 1994）对硅藻土的性质和用途提供了特别有用的介绍。

在制备商业硅藻土制品的典型的传统方法中，把硅藻土原矿破碎到可以通过研磨进一步减小其尺寸的尺寸，经过空气分级，在空气中在窑炉内干燥，然后再进行空气分级，得到要求的制品渗透率，从而制成干燥的制品，通常称为“天然”硅藻土。

在另一种传统方法中，天然制品可以在空气中烧结（通常称为煅烧），温度范围一般为 1800 ~ 2000°F（即，1000 ~ 1100 °C），然后进行空气分级。这种方法得到渗透性更高的制品，但是通常伴随着无定形二氧化硅（硅藻土矿的天然二氧化硅相）向方石英的部分转变，方石英是一种四方形式的

结晶二氧化硅。用这种方法制备的制品的方石英含量一般在 5 ~ 40wt% 范围内。

在另一种传统方法中，干燥的制品也可以添加少量熔剂进一步在空气中烧结（通常称为熔剂煅烧），温度一般在 1800 ~ 2100°F（即，1000 ~ 1150 °C），然后进行空气分级。这种方法得到渗透性更高的制品，但是通常无定形二氧化硅向方石英的转变量更大，方石英的量一般在 20 ~ 75wt% 范围内。最常用的熔剂包括苏打灰（即碳酸钠， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）和岩盐（即氯化钠， $\text{NaCl}$ ），虽然也可以使用许多其它熔剂，尤其是碱金属（即周期表中的 IA 族）的盐类。

在烧结硅藻土制品的传统方法中涉及的高温除了意料中的二氧化硅从无定形状态转变成方石英的相变以外，通常还会导致表面积减小，孔的扩大，湿密度的增大以及杂质溶解度的变化。

已经详细地描述了加工硅藻土和制品硅藻土质制品的其它方法。把低级硅藻土改进为高级硅藻土矿的许多努力已经导致硅藻土制品在其总体质量上基本相当于从天然的更好的原矿获得的商业制品。这样工作的实例包括 Norman 和 Ralston (1940)、Bartuska 和 Kalina (1968a, 1968b)、Visman 和 Picard (1972)、Tarhanic 和 Kortisova (1979)、Xiao (1986)、Li (1990)、Liang (1990)、Zhong 等人(1991)、Brozek 等人(1992)、Wang (1992)、Cai 等人(1992)、以及 Videnov 等人(1993)的工作。Thomson 和 Barr (1907)、Barr (1907)、Vereinigte (1915、1928)、Koech (1927)、Swallen (1950)、Suzuki 和 Tomizawa (1971)、Bradley 和 McAdam (1979)、Nielsen 和 Vogelsang (1979)、Heyse 和 Feigl (1980)、以及 Mitsui 等人(1989)报导了已经制备出了目标在于改进单一性能，例如减小总的铁含量或可溶性铁浓度的几种硅藻土制品。Baly (1939)制备的一种硅藻土制品具有低的有机物含量，Codolini (1953)、Pesce (1955、1959)、Martin 和 Goodbue (1968)、以及 Munn (1970)制造了具有较高白度的硅藻土制品。Enzinger (1901)制造的硅藻土制品减小了那时的常规的溶解度。Bregar (1955)、Gruder 等人(1958)、以及 Nishamura (1958)制造的硅藻土制品白度更高，并且具有较低的总铁浓度。Smith (1991a, b, c; 1992a, b, c; 1993; 1994a, b)制造的制品在熔剂煅烧的硅藻土制品的可溶性多价离子方面进行

了改进。Schuetz (1935)、Filho 和 Mariz da Veiga (1980)、Marcus 和 Creanga (1964)、以及 Marcus (1967)也报导了制造某些更纯的硅藻土制品的方法。Dufour (1990、1993)描述了一种制备低方石英含量的硅藻土制品的方法。

但是，上述的硅藻土制品中没有一种是由下列组分构成的：(i)一种起过滤作用的组分和(ii)一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分的软化温度，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。

其它特别有用的起过滤作用的组分来自天然玻璃，天然玻璃也具有在过滤过程中对颗粒的物理截留特别有效的独特的复杂多孔结构。本文所用的术语“天然玻璃”是传统意义的，通常是指通过硅质岩浆或熔岩快速冷却形成的火山玻璃。已知几种类型的天然玻璃，例如包括珍珠岩、浮石、黑曜岩和松脂岩。在加工前，珍珠岩一般是灰色到绿色的，有许多球状裂纹使其可以破碎成小的珍珠状颗粒。浮石是非常轻的玻璃态多孔岩石。黑曜岩一般是黑色的，具有玻璃光泽和特定的贝壳状特征。松脂岩具有蜡状的树脂光泽，通常是棕色、绿色或灰色的。珍珠岩和浮石等火山玻璃存在于块体沉积岩中，具有广泛的工业用途。火山灰通常是指凝固形式存在的凝灰岩，由通常为玻璃态的小颗粒和碎片组成；象本文所用的那样，术语天然玻璃包括火山灰。

大多数天然玻璃在化学成分上相当于流纹岩。化学成分上与粗面岩、英安岩、安山岩、二长安山岩、玄武岩的天然玻璃是已知的但是不太常见。术语黑曜岩一般应用于富含二氧化硅的块体天然玻璃。黑曜岩玻璃根据其二氧化硅含量可以分成一些亚族，其中流纹岩型黑曜岩（一般含有约 73wt% 的二氧化硅）是最常见的（Berry, 1983）。

珍珠岩是水化的天然玻璃，一般含有约 72~75 % SiO<sub>2</sub>、12~14%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5~2%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3~5%Na<sub>2</sub>O、4~5%K<sub>2</sub>O、0.4~1.5%CaO（按重量计），和少量的其它金属元素。珍珠岩与其它天然玻璃的区别在于其高含量的化学结合水(2~5wt%)，存在玻璃状的珍珠光泽以及特有的同轴的葱皮状（即珍珠岩状）特征。

珍珠岩制品通常通过研磨和加热膨胀来制备，具有优异的物理性能，

如高孔隙率、低体积密度和化学惰性。约从 40 年代后期开始膨胀珍珠岩已经用于过滤（Breese 和 Barke, 1994）。珍珠岩的传统加工包括粉碎（破碎和研磨）、空气分级、加热膨胀、为满足最终产品的要求的膨胀材料的空气分级。例如，把珍珠岩矿破碎、研磨并分级到预定的颗粒尺寸范围（例如，通过 30 目筛），然后把分级后的物料在膨胀炉内在空气中加热到 870 ~ 1100 °C 的温度，玻璃的自发软化和所含水分的蒸发导致玻璃颗粒的快速膨胀，形成堆积体积比未膨胀的原矿的堆积体积最多大 20 倍的泡沫状玻璃材料。然后通常把膨胀珍珠岩进行空气分级并任选地研磨，以满足要求的产品的尺寸要求。在其它天然玻璃（例如浮石、黑曜岩和火山灰）中化学结合水的存在常常能以常用于珍珠岩类似的方式进行“加热膨胀”。

浮石是已知特征为中孔结构（具有尺寸最大为 1mm 的孔或气孔）的天然玻璃。浮石的高的多孔性质使其具有很低的表观密度，在许多情况下，使其可以飘浮在水面上。大多数工业浮石含有约 60 至约 70wt% 的 SiO<sub>2</sub>。浮石一般通过研磨和分级进行加工（如上所述用于珍珠岩的过程），制品主要用作轻质团粒，也用作研磨剂、吸附剂和填料。未膨胀的浮石和加热膨胀的浮石（用与珍珠岩所用的相同的方法）在某些情况下也可以用作过滤助剂（Geitgey, 1979），火山灰也一样（Kansas Minerals, Inc., 未注明日期）。

已经报导了对天然玻璃加工方法和制品的改进。例如，Houston (1959), Bradley (1979), Jung (1965), Morisaki (1976), Ruff 和 Nath (1982), Shiuh (1982, 1985) 描述了生产特定的天然玻璃制品的处理方法。

但是，上述的天然玻璃制品中，没有一种是由下列组分组成的：(i) 一种起过滤作用的组分和(ii) 一种基质组分，其中，所说的基质组分的软化温度低于所说的起过滤作用的组分，所说的起过滤作用的组分紧密结合在所说的基质组分上。

## 2. 基质组分

适用于制备本发明的先进复合过滤介质的基质组分特点在于其软化温度低于所选的起过滤作用的组分的软化温度。

优选的基质组分的实例包括工程聚合物和相关材料，可以是天然的和人工合成的有机或无机聚合物。Seymour (1990) 作了有关工程聚合物的一

一个优秀的综述。特别优选的基质组分包括玻璃、结晶矿物、热塑性塑料和金属。

玻璃是由聚合物链中的重复硅烷(即，-(Si-O)-)组成的玻璃状无定形聚合物。如上所述，某些玻璃是天然的，如珍珠岩、浮石、黑曜岩、松脂岩和火山灰。其它的，如钠钙玻璃是人工合成的。钠钙玻璃是通过把几种原料的配合料一起放在熔窑中熔化，然后使熔体冷却产生无定形的产物而制得的，这些原料含有硅的氧化物(即  $\text{SiO}_2$ )、铝的氧化物(即  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、钙的氧化物(即  $\text{CaO}$ )、钠的氧化物(即  $\text{Na}_2\text{O}$ )、有时含有钾的氧化物(即  $\text{K}_2\text{O}$ )或锂的氧化物(即  $\text{Li}_2\text{O}$ )。玻璃可以制成许多形状，包括片、板、浇铸的形状或纤维。已经报导了制造玻璃的主要系列的方法(Scholes, 1974)。矿物棉、岩棉和硅酸盐棉是纤维形成物质熔渣、某些岩石或玻璃制成的纤维的一般名称(Kujawa, 1983)。

由这些物质的混合物组成的某些结晶矿物，特别是硅酸盐矿物和硅铝酸盐矿物，和岩石可以用作本发明的基质组分，因为它们常常具有要求的热塑性性质（例如，因为它们具有与许多硅酸盐玻璃相应的化学性质）。这样的结晶矿物的实例包括霞石（一种硅铝酸钾钠，即 $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ ）、钠长石（一种硅铝酸钠，即  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ）、或钙长石（一种硅铝酸钙钠，即 $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ ）。

热塑性材料是那些在加热作用下会软化，在冷却后又硬化恢复其原来性质的材料，即，加热-冷却循环是完全可逆的。按照传统定义，热塑性材料是分子键连接的直链和分支的线性链有机聚合物。众所周知的热塑性材料的实例包括丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、苯乙烯丙烯腈(SAN)、丙烯酸酯苯乙烯丙烯腈(ASA)、甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(MBS)。同时还包括甲醛的聚合物，称为缩醛；甲基丙烯酸甲酯的聚合物，称为丙烯酸类塑料；单体苯乙烯的聚合物，称为聚苯乙烯；氟化单体的聚合物，称为碳氟化合物；酰胺链的聚合物，称为尼龙；石蜡和烯烃的聚合物，称为聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃；双酚和碳酸酯基团的聚合物，称为聚碳酸酯；对苯二酸酯的聚合物，称为聚酯；双酚和二羧酸的聚合物，称为聚芳酯；氯乙烯的聚合物，称为聚氯乙烯（PVC）。高性能热塑性塑料具有非常好的性能，例如，聚苯硫醚(PPS)具有非常高的强度和刚度；聚醚酮(PEK)，聚醚醚酮

(PEEK), 聚酰胺酰亚胺(PAI)都具有非常高的强度和刚度, 以及非常好的耐热性; 聚酰酰亚胺(PEI)具有固有的耐火性。独特的热塑性塑料包括离子聚合物, 即具有离子交联而不是共价交联的乙烯和甲基丙烯酸的共聚物, 导致其性能在其操作范围内类似于热固性塑料的性能; 聚乙烯咔唑具有优异的电性能; 异丁烯的聚合物, 称为聚异丁烯, 在室温下是粘性的。

热固性塑料是在加热固化时产生永久变化的合成树脂, 即它们固化成为不可熔化状态, 使其在再加热时不会重新软化并变成塑性的。但是, 某些热固性塑料可能在其有用的应用范围的有限部分内表现出热塑性性能, 也可以用作本发明的基质组分。某些类型的热固性塑料, 尤其是某些聚酯和环氧树脂, 能够在室温下冷固化。热固性塑料包括醇酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂 (包括尿素甲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂)、聚酰亚胺和某些硅塑料。

已经详细描述了热塑性塑料和热固性塑料的性能和用途 ( Elsevier, 1992; Rubin, 1990 )。

某些金属和金属合金是有用的基质组分, 尤其是低熔点的金属和合金, 它们具有可以用于本发明的热塑性特性。合适的金属的实例是锡(即 Sn)、锌(即 Zn)和铅(即 Pb)。合适的金属合金的实例是钎料, 如锡 - 铅钎料(即 Sn-Pb)、锡 - 锌钎料(即 Sn-Zn)和锌 - 铅钎料(即 Zn-Pb)。

具有类似的热塑性性质和软化温度低于所选的起过滤作用的组分的软化温度特征的其它材料也可以用作本发明的基质组分。

## B. 表征本发明先进复合过滤介质的方法

本发明的先进复合过滤介质具有优异的性能, 因为它们由一种起过滤作用的组分和一种基质组分构成。这些介质保持了复杂多孔的结构, 这种结构是所说的起过滤作用的组分的特征 (这对于先进复合过滤介质制品有效使用的许多用途中是必要的), 这被所说的介质在适用于过滤的范围内具有合适的渗透性来证明。但是, 先进的复合过滤介质的性能通过基质组分的存在来改进。这些改进通过独特的性能来说明, 如增大的渗透性、低的离心湿密度、低的方石英含量和/或微观结构特性的变化。

下面详细描述本发明的先进复合过滤介质的重要性质、及其测定的适当方法。

## 1. 渗透率

通常加工起过滤作用的制品以得到一定范围的过滤速率，这与其渗透率是密切相关的。渗透率通常用达西单位表示，常常缩写为“Da,”；1达西相当于 $1\text{cm}^3$ 粘度为1厘泊的流体在1atm的压差下（即101.325kPa）在1秒内通过面积为 $1\text{cm}^2$ 、厚1cm的过滤介质的渗透率。用特别构造的装置，从过滤介质的水悬浮液在隔膜上形成滤饼，然后测定特定体积的水流过已知横截面积并测量了厚度的滤饼所需的时间，可以容易地测定渗透率。以前由 Darcy's Law (Bear, 1988)对多孔介质推导了这些原理，以及存在一组与渗透率相关的装置和方法。过滤介质，例如，目前工业中可以得到的硅藻土和天然玻璃产品（它们也适用于本发明起过滤作用的组分）具有很宽范围的渗透率，从小于0.05Da到30Da以上。对于特定过滤过程，过滤渗透率的选择取决于流速和特定用途要求流体澄清的程度。

本发明的先进复合过滤介质提供了能与其工业上起过滤作用的组分提供的渗透率范围相媲美的渗透率的隔膜。

结合以及由此形成的先进复合过滤介质的证据（即，其中所说的起过滤作用的组分和所说的基质组分紧密结合在一起）可以通过观察到所说的先进复合过滤介质（在加热烧结而没有研磨后，即没有进一步粉碎或分级）的渗透率比其组分的简单混合物（即在加热烧结之前）的渗透率更大来提供。

例如，如果起过滤作用的组分和一种基质组分（渗透率分别为0.06Da和0.29Da）的简单混合物的渗透率 $P(a+b)$ 为0.07Da，则用这种简单混合物制备的先进复合过滤介质的渗透率 $P(c)$ 为0.20Da，那么渗透率的增大就是结合的证据。优选的是 $P(c)$ 比 $P(a+b)$ 大5%或更多，更优选的是10%或更多，更优选的是20%或更多。

## 2. 湿密度

本发明所说的先进过滤介质品保留其起过滤作用的介质组分的多孔复杂结构的程度可以通过测量它的离心湿密度来表示，湿密度代表所说制品在过滤时的有效堆密度，因为密度的大小受到所获得时的堆积排列的限制。湿密度是重要的，因为它反映了过滤过程中可以用来夹带颗粒物质的孔隙体积；它是测量过滤效率的最重要的标准之一。具有较低湿密度的过

滤制品有较大的孔隙体积，因此具有较大的过滤效率。

优选的测量本发明所说的先进复合过滤介质制品的堆密度的方法是测量离心湿密度。将一个重量为 0.50 ~ 1.00g 的已知样品放入一个 14ml 的标准离心试管中，添加去离子水达到约 10ml 的体积。充分摇动混合物至浸湿整个样品，不留下任何干粉。沿着离心试管的上端添加附加的去离子水以冲洗掉摇动时粘附在试管壁上的任何混合物。该试管在 1800rpm 下离心 30min。离心之后，在不影响沉淀物的情况下仔细地取出离心试管，测量所得沉降物的高度（即，体积）达到接近试管 0.05ml 刻度的一半。用干燥样品的重量（例如 110 °C 空气中干燥至恒重）除以所测得的体积容易计算出已知重量粉料的湿密度。

对一般过滤介质来说典型的湿密度范围是从大约每立方英尺 12 磅（即，0.19g/ml）至大约每立方英尺 30 磅（即，0.48g/ml）。相对于它们的商品化的起作用过滤介质所提供的范围相比，本发明所说的先进复合过滤介质提供了一系列可比的湿密度。

### 3. 颗粒尺寸

本发明所说的先进复合过滤介质的一个重要特征是组分颗粒的结合，尤其是通过加热烧结。定量结合程度的一种方法是测量组分（即，结合前）和生成的先进复合过滤介质之间颗粒尺寸分布的差异。

优选的测量颗粒尺寸分布方法借助于激光衍射原理。测量所说的先进复合过滤介质或其各组分的颗粒尺寸分布的优选的仪器是 Leeds&Northrup Microtrac Model X-100。该仪器是完全自动的，在过滤进行过程中，用 100 个波道按几何级数格式化的一种体积分布，运行 30 秒得到结果。用一种解释衍射谱的数据的算法表征所说的分布，假定所说的颗粒是球形的，可以用直径 D 表征。中值颗粒直径用该仪器表示为  $D_{50}$ ，即，占总颗粒体积的 50% 的颗粒的直径等于或小于该值。

通过计算起过滤作用的组分和基质组分（即，热烧结之前）的简单混合物的颗粒中值颗粒直径的加权平均以及计算用所说的混合物（热烧结之后和未球磨的，即，未进一步磨碎或分级）制备的先进复合过滤介质的中值颗粒直径的加权平均可以提供结合的证据和先进复合过滤介质形成证据（即，起过滤作用的组分和基组分紧密结合）

例如，当起过滤的作用组分的中值颗粒直径  $D_{50}(a)$  和基组分的中值颗粒直径  $D_{50}(b)$  的加权平均值  $D_{50}(a+b)$  小于先进复合过滤介质的中值颗粒直径  $D_{50}(c)$  时，团聚已经发生。例如，如果组成为 70wt % 的先进复合过滤介质的  $D_{50}(a)$  等于 16.7 $\mu\text{m}$ ，以及组成为 30wt % 的先进复合过滤介质的  $D_{50}(b)$  等于 17.3，那么

$$D_{50}(a+b) = [(0.70 \times 16.7) + (0.30 \times 17.3)] \\ = 16.9\mu\text{m}.$$

如果先进复合过滤介质的实际测量中值颗粒直径  $D_{50}(c)$  等于 17.1 $\mu\text{m}$ ，那么就发生了结合，因为  $D_{50}(a+b)$  比  $D_{50}(c)$  小。优选的是  $D_{50}(c)$  比  $D_{50}(a+b)$  大 1% 或更多，较优选的是大 5% 或更多，更优选的是大 10% 或更多，最优选的大于 20% 或更多。

当起过滤作用的组分、基质组分和先进复合过滤介质的颗粒具有大约相等的密度以及通过算法假设颗粒接近球形时，颗粒尺寸方法的应用是最合适的。对于在自然界中是纤维状的基质组分，优选的方法是较常用的渗透率法。

#### 4. 方英石含量

一些先进复合过滤介质是独特的，与可比渗透性的商品化的硅藻土制品相比，其中的方石英含量是非常低的。测定方石英含量的优选方法是根据 Klug 和 Alexander(1972)所概述的原理采用定量 X-射线衍射方法。用研钵和研棒将样品研磨成细粉，然后装入一个铝制的容器。将所装样品的容器放入 X-射线衍射系统的光路上并且暴露于准直的用聚焦于一个铜靶上的 40kV 的加速电压和 20mA 的电流所产生的 X-射线中。通过步进扫描代表方石英的晶格结构内的面间距的角范围获得衍射数据，这个角范围产生最大的衍射强度。这个区域处于  $21 \sim 23.20^\circ$ ，以  $0.05 20^\circ$  的步进收集数据，每个步进 20 秒计数一次。用净积分峰强度与那些通过在无定型二氧化硅中加入方石英的标准加入法制备方石英的标准物的强度相比，来确定一个样品中方石英相的重量百分含量。

优选的是本发明的先进复合过滤介质中的方石英含量小于 1%（通常从大约 1% 到检测极限），更优选的是小于 1.1%（通常从大约 1.1% 到检测极限），更优选的是小于 1.5%（通常从大约 1.5% 到检测极限），更优选

的是小于 2 % (通常从大约 2 % 到检测极限)，更优选的是小于 3 % (通常从大约 3 % 到检测极限)，更优选的是 5 % (通常从大约 5 % 到检测极限)，更优选的是 10 % (通常从大约 10 % 到检测极限)。

### 5. 微观结构特征

先进复合过滤介质的微观结构特征常常与加热烧结前的起过滤作用的组分和基质组分的微观结构特征不同。本发明所说的先进复合过滤介质的微观特征容易用以下方法观察到：通过在一个玻璃载片上制备一种合适折光率的液体(例如，水)中的悬浮液，然后在光学显微镜下以 200X 和 400X 的放大倍数观察它们。在这些放大倍数下，在起过滤作用的组分中所发现的复杂多孔结构以及基质组分的微观特征是清楚可见的。

### C. 制备本发明的先进复合过滤介质的方法

一种常用的制备先进复合过滤介质的方法是将一种起过滤作用的组分与一种基质组分混合，然后通过加热引起烧结和结合(即，加热烧结)。起过滤作用的组分和一种基质组分可以以任何比例混合，所用的比例取决于起过滤作用的组分和基质组分的选择以及所寻找的先进复合过滤介质。

例如，在隔膜的基质较少的一端，基质组分一般占 0.5~5wt% (即在加热烧结之前由起过滤作用的组分和基质组分构成的简单混合物中)，而在隔膜的富含基质的一端，基质组分一般占 70~90wt% (即在加热烧结之前由起过滤作用的组分和基质组分构成的简单混合物中)。

在加热烧结之前，起过滤作用的组分与基质组分的混合可以使用一种机械混合机容易地完成，混合进行适当的时间使所说的组分充分混合。

例如，可以用传统的炉子、微波炉、红外炉、马弗炉、隧道窑或热反应器进行加热，加热在周围的气体(例如，空气)或氯气(即 N<sub>2</sub>)或氧气(即 O<sub>2</sub>)等人工气体中进行。加热温度在 100 – 2500°F (即 40-1400 °C) 范围内，压力在 0.1-50atm (即 1-5000kPa)范围内。热处理参数，如温度和时间等，取决于所选的起过滤作用的组分和基质组分以及所寻找的先进复合过滤介质。例如，时间范围约为 1 毫秒(例如在流态床反应器中)到约 10 小时(例如在传统的窑炉中)。合适的温度(即得到加热烧结的温度)一般在基质组分的软化温度附近但是低于其熔化温度(即不在熔融状态)。

所说的先进复合过滤介质(在本发明的范围内)的进一步改进也是可

能的。例如，所说的先进复合过滤介质可以进一步加工以增强一种或多种特定的性能（例如，溶解性或表面特性），或者制成具有专门用途的新产品。这样的进一步改进的实例例如包括酸洗、表面处理和/或有机改性。

### 1. 酸洗

可以通过用酸性物质洗涤上述的先进复合过滤介质，然后用去离子水漂洗除去残留酸，然后干燥来制备另一类先进复合过滤介质制品。所说的先进复合过滤介质的酸洗在减小可溶性污染物（如铁或铝）的浓度方面是有益的。合适的酸包括无机酸，例如硫酸（即  $H_2SO_4$ ）、盐酸（即  $HCl$ ）、磷酸（即  $H_3PO_4$ ）、或硝酸（ $HNO_3$ ），以及有机酸，如柠檬酸（即  $C_6H_8O_7$ ）或醋酸（即  $CH_3COOH$ ）。

### 2. 表面处理

通过对上述的先进复合过滤介质制品进行表面处理可以制备另一类先进复合过滤介质制品，例如，通过硅烷化反应，从而改进制品的表面使其变得更憎水或更亲水。

例如，可以把所说的先进复合过滤介质放在塑料容器中，向该容器内加入少量二甲基二氯硅烷（即  $SiCl_2(CH_3)_2$ ）或六甲基二硅氮烷（即  $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ ）。使反应在蒸汽相中在表面上进行 24 小时，得到更憎水的制品。这样的制品可以用于色谱的组合物中，也可以与其他憎水材料结合改进机械性能，例如在涉及碳氢化合物和油的应用中。

类似地，所说的先进复合过滤介质也可以进行下列反应，即使其悬浮在含有 10 % (w/v) 的氨基三乙氧基硅烷（即  $C_9H_{23}NO_3Si$ ）水溶液中，在 700 °C 下回流 3 小时，过滤所得的混合物，干燥残留的固体，得到更亲水的制品。这样的制品可以用于色谱的组合物中，与含水系统结合使用以改进机械性能，并使得所说的制品进一步改性，把所说的先进复合过滤介质制品的末端羟基官能团（即，-OH）转变为氨基基团（即，-( $CH_2$ )<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>）。

### 3. 有机改性

所说的亲水改性的先进复合过滤介质制品可以进一步反应来结合有机化合物，例如蛋白质。从而使得所说的先进复合过滤介质可以作为固定有机化合物的载体。这样改性后，所得的制品可以用于亲和性色谱和生物化学提纯中。

以前已经描述过一些涉及硅质介质制品改性的其它反应（Hermanson, 1992）。但是，由于加入一种基质组分，本发明的先进复合过滤介质制品的改性得到了更有效的改进的先进复合过滤介质制品（这在本发明的范围内）。

#### D. 使用本发明的先进复合过滤介质的方法

本发明的先进复合过滤介质制品及其进一步改性制品，可以用于加工、处理或其它材料的组成部分。

在过滤应用中，本发明的先进复合过滤介质及其进一步改性制品可以用于在过滤过程中改进透明度和增大流量的薄膜（例如预涂层），或直接添加到正在过滤的流体中来减小不希望的颗粒在所说的隔膜上的负荷（如主体供料法中）。

本发明的先进复合过滤介质可以与其它介质结合使用（即形成过滤助剂组合物）用于过滤。例如，所说的先进复合过滤介质与硅藻土、珍珠岩、天然玻璃、纤维素、活性炭、粘土或其它材料的混合物是有用的过滤助剂组合物。在其它更复杂的组合中，可以把所说的先进复合过滤介质与其它成分混合制成板、棒和滤筒。

优选的先进复合过滤介质制品的组成或改性的合适选择取决于特定的用途。例如，在要求特别高的透明度但是可以允许较慢的流速的过滤过程中，优选低渗透率的先进复合过滤介质制品，而在要求高流速但是不要求特别高的透明度的过滤过程中，优选高渗透率的先进复合过滤介质制品。在用于与其它材料结合时，或制备含有所说的制品的混合物时，类似的理由可以用于所说的先进复合过滤介质的使用。类似地，所用的产品的数量取决于其应用的特定用途。

本发明的先进复合过滤介质也可以用于非过滤用途中，如功能性填料。在油漆和涂料中，或在纸张或聚合物中，这种应用通常是直接按要求的作用所需的浓度加入到配料中。在涂料油漆和中所说的制品的平光性能以及聚合物中所说的制品的防堵塞性能都是来自所说的的先进复合过滤介质提供的优异的表面。

当这些性质进一步改进过滤或功能性填料的性能时，希望的是硅烷化的憎水或亲水的制品，因为它们与特定用途中的其它材料或成分有更大的

相容性。通过硅烷化得到的表面特性的改变对色谱应用是特别重要的，因为这些特性强烈影响特定系统的色谱分离的有效性。例如，在色谱载体上的憎水表面减小了载体的表面活性，在用于杀虫剂的分析测定时很大程度上减小了拖尾。

进一步进行有机改性的制品也是希望的，如将蛋白质偶联到胺硅烷化的载体上。例如，蛋白质 A，一种细菌源衍生的多肽，可以偶联到由本发明的胺硅烷化的先进复合过滤介质构成的载体上。

在其它用途中，所说的先进复合过滤介质可以与其它成分混合，制成整体的或团粒状的介质，用作载体（例如用于微生物固定）、基体（例如用于酶固定）或用于催化剂制备中

如上文所述，在不违背本发明的原理和范围的条件下，可以对本发明进行许多其它改进或变化，其限制范围应该只是由附后的权利要求书所表明的范围。

#### E. 实施例

在下面的实施例中描述了本发明几种先进复合过滤介质及其制备方法，这些实施例是作为对本发明的说明而不是作为对本发明的限制提供的。

##### 实施例 1

硅藻土 (70%) + 珍珠岩 (30%)

在本实施例中，通过 70wt% 起过滤作用的组分 CELITE 500 和 30wt% 基质组分 HARBORLITE 200 混合制成一种先进复合过滤介质， CELITE 500 是一种天然硅藻土，渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.0 磅每立方英尺(即  $0.272\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸  $D_{50}(a)$  为  $16.7\mu\text{m}$  (Celite Corporation Lompoc, California)， HARBORLITE 200 是一种研磨的膨胀珍珠岩，渗透率为 0.29Da，湿密度为 14.0 磅每平方英尺 (即  $0.224\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒直接  $D_{50}(b)$  为  $17.3\mu\text{m}$  (Harborlite Corporation, Vicksburg, Michigan)。在马弗炉内在空气中  $1700^\circ\text{F}$ (即  $930^\circ\text{C}$ ) 把这种混合物烧结 45 分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 0.20Da，湿密度为 14.5 磅每立方英尺 (即  $0.232\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸  $D_{50}(c)$  为  $17.1\mu\text{m}$ ，方石英含

量为 0.1%。

相比，本实施例各组分的简单混合物的渗透率为 0.07Da，湿密度为 17.1 磅每立方英尺（即  $0.274\text{g}/\text{cm}^3$ ），中值颗粒尺寸  $17.0\mu\text{m}$ 。此外，渗透率可与本实施例的先进复合过滤介质相比拟的商业硅藻土制品的方石英含量一般约为 20%，湿密度约为 19 磅每立方英尺（即  $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ ）。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分或具有相比拟的渗透率的商业硅藻土制品不能提供的优异的性能。

## 实施例 2

硅藻土(90%)+珍珠岩(10%)+酸助熔剂

在本实施例中，通过 90wt% 的起过滤作用的组分 CELITE 500 和 10wt% 的基质组分 HARBORLITE 200 混合制成一种先进复合过滤介质， CELITE 500 是一种天然硅藻土，渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.0 磅每立方英尺（即  $0.272\text{g}/\text{cm}^3$ ），中值颗粒尺寸  $D_{50}(a)$  为  $16.7\mu\text{m}$  (Celite Corporation Lompoc, California)，HARBORLITE 200 是一种研磨的膨胀珍珠岩，渗透率为 0.29Da，湿密度为 14.0 磅每平方英尺（即  $0.224\text{g}/\text{cm}^3$ ），中值颗粒直径  $D_{50}(b)$  为  $17.3\mu\text{m}$  (Harborlite Corporation, Vicksburg, Michigan)，然后，在这种混合物中加入 2 % 的硼酸（即  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）作为酸助熔剂，以降低珍珠岩的软化温度。在马弗炉内在空气中于  $1700^\circ\text{F}$ （即  $930^\circ\text{C}$ ）把这种混合物烧结 30 分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 0.69Da，湿密度为 13.0 磅每立方英尺（即  $0.208\text{g}/\text{cm}^3$ ），中值颗粒尺寸  $D_{50}(c)$  为  $20.3\mu\text{m}$ ，方石英含量为 0.5%。

相比，本实施例各组分的简单混合物的渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.3 磅每立方英尺（即  $0.277\text{g}/\text{cm}^3$ ）。此外，渗透率可与本实施例的先进复合过滤介质相比拟的商业硅藻土制品的方石英含量一般约为 40%，湿密度约为 19 磅每立方英尺（即  $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ ）。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分或具有相比拟的渗透率的商业硅藻土制品不能提供的优异性能。

## 实施例 3

硅藻土（50%）+珍珠岩（50%）+酸助熔剂

在本实施例中，通过50wt%起过滤作用的组分CELITE 500和50wt%基质组分HARBORLITE 700混合制成一种先进复合过滤介质，CELITE 500是一种天然硅藻土，渗透率为0.06Da，湿密度为17.0磅每立方英尺(即 $0.272\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(a)</sub>为16.7μm(Celite Corporation Lompoc, California)，HARBORLITE 700是一种研磨的膨胀珍珠岩，渗透率为0.73Da，湿密度为14.5磅每平方英尺(即 $0.232\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒直径D<sub>50(b)</sub>为30.2μm(Harborlite Corporation, Vicksburg, Michigan)，然后，在这种混合物中加入2%硼酸(即H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)作为酸助熔剂，以降低珍珠岩的软化温度。在马弗炉内在空气中于1700°F(即930°C)把这种混合物烧结30分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为1.9Da，湿密度为11.3磅每立方英尺(即 $0.181\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(c)</sub>为33.5μm，方石英含量为0.1%。

相比，本实施例各组分的简单混合物的渗透率为0.10Da，湿密度为15.8磅每立方英尺(即 $0.253\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸26.4μm。此外，渗透率可与本实施例的先进复合过滤介质相比拟的商业硅藻土制品的方石英含量一般约为50%，湿密度约为19磅每立方英尺(即 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ )。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分或具有相比拟的渗透率的商业硅藻土制品不能提供的高度优异的性能。

#### 实施例4

硅藻土(70%)+碱助熔的珍珠岩(30%)

在本实施例中，通过70wt%起过滤作用的组分CELITE 500和50wt%基质组分HARBORLITE 700混合制成一种先进复合过滤介质，CELITE 500是一种天然硅藻土，渗透率为0.06Da，湿密度为17.0磅每立方英尺(即 $0.272\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(a)</sub>为16.7μm(Celite Corporation Lompoc, California)，HARBORLITE 700是一种研磨的膨胀珍珠岩，渗透率为0.73Da，湿密度为14.5磅每平方英尺(即 $0.232\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒直径D<sub>50(b)</sub>为30.2μm(Harborlite Corporation, Vicksburg, Michigan)，其中的后一种组分用2%苏打灰(即碳酸钠Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)作为碱性助熔剂以降低珍珠

岩的软化温度，在 $1700^{\circ}\text{F}$ (即 $930^{\circ}\text{C}$ )预热10分钟。然后在马弗炉内在空气中，在 $1700^{\circ}\text{F}$ (即 $930^{\circ}\text{C}$ )把这种混合物烧结30分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 $0.38\text{Da}$ ，湿密度为14.5磅每立方英尺(即 $0.232\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(c)</sub>为 $24.8\mu\text{m}$ ，方石英含量为0.9%。

相比，本实施例的组分各简单混合物的渗透率为 $0.07\text{Da}$ ，湿密度为16.4磅每立方英尺(即 $0.263\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸 $24.2\mu\text{m}$ 。此外，渗透率可与本实施例的先进复合过滤介质相比拟的商业硅藻土制品的方石英含量一般约为30%，湿密度约为19磅每立方英尺(即 $0.30\text{g/cm}^3$ )。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分或具有相比拟的渗透率的商业硅藻土制品不能提供的高度优异的性能。

### 实施例5

#### 硅藻土(50%)+聚醚酮(50%)

在本实施例中，通过50wt%起过滤作用的组分CELITE 500和50wt%基质组分KADELE1000C混合制成一种先进复合过滤介质，CELITE 500是一种天然硅藻土，渗透率为 $0.06\text{Da}$ ，湿密度为17.0磅每立方英尺(即 $0.272\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(a)</sub>为 $16.7\mu\text{m}$ (Celite Corporation Lompoc, California)，KADELE1000C是一种聚醚酮(Amoco Preformance Products, Alpharetta, Georgia)。在马弗炉内在空气中，在 $400^{\circ}\text{F}$ (即 $200^{\circ}\text{C}$ )把这种混合物烧结30分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例先进复合过滤介质的渗透率为 $0.13\text{Da}$ ，湿密度为19.8磅每立方英尺(即 $0.317\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸D<sub>50(c)</sub>为 $61.1\mu\text{m}$ ，方石英含量小于0.1%。

相比，本实施例各组分的简单混合物的渗透率为 $0.07\text{Da}$ ，湿密度为23.1磅每立方英尺(即 $0.370\text{g/cm}^3$ )，中值颗粒尺寸 $31.3\mu\text{m}$ 。由于聚醚酮本身的憎水性，通过优选的方法对渗透率、湿密度和平均颗粒尺寸进行可比拟的测定是不可能的。该制品是优异的，其中，热塑性材料部分渗透进入起过滤作用的气孔中，从而导致了结合。因此，本实施例的先进复合过滤

介质提供了各个介质组分不能提供的高度优异的性能。

### 实施例 6

#### 硅藻土（85%）+岩棉（15%）

在本实施例中，通过 85wt% 起过滤作用的组分 CELITE 500 和 15wt% 基质组分研磨的岩棉(USG Interiors, Inc., Chicago, Illinois)混合制成了一种先进复合过滤介质， CELITE 500 是一种天然硅藻土，渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.0 磅每立方英尺(即  $0.272\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸  $D_{50}(a)$  为  $16.7\mu\text{m}$  (Celite Corporation Lompoc, California)，研磨的岩棉含有棕色的各向同性的纤维，纤维直径为  $5 - 20\mu\text{m}$ ，长度为  $50 - 300\mu\text{m}$ ，湿密度为 69.3 磅每平方英尺(即  $1.11\text{g}/\text{cm}^3$ )。在马弗炉内在空气中于  $1700^\circ\text{F}$ (即  $930^\circ\text{C}$ )把这种混合物烧结 30 分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 0.25Da，湿密度为 17.8 磅每立方英尺(即  $0.285\text{g}/\text{cm}^3$ )，方石英含量小于 0.1%。

相比，本实施例各组分的简单混合物的渗透率为 0.06Da，湿密度为 19.5 磅每立方英尺(即  $0.313\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸  $17.6\mu\text{m}$ 。该制品是优异的，其中，保持了岩棉的微观结构特征。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分不能提供的高度优异的性能。

### 实施例 7

#### 硅藻土（95%）+纤维玻璃（5%）

在本实施例中，通过 95wt% 起过滤作用的组分 CELITE 500 和 5wt% 基质组分隔热玻璃纤维混合制成一种先进复合过滤介质， CELITE 500 是一种天然硅藻土，渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.0 磅每立方英尺(即  $0.272\text{g}/\text{cm}^3$ )，中值颗粒尺寸  $D_{50}(a)$  为  $16.7\mu\text{m}$  (Celite Corporation Lompoc, California)，隔热玻璃纤维 ( Owens-Corning Fiberglass, Toledo, Ohio ) 为无色纤维，直径约  $5\mu\text{m}$ ，长度  $300 - 700\mu\text{m}$ 。在马弗炉内在空气中把这种混合物烧结，并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 0.09Da，湿密度为 16.0 磅每立方英尺(即  $0.256\text{g}/\text{cm}^3$ )，方石英含量小于 0.1%。

该制品的独特之处在于保持了玻璃纤维的微观结构特征。因此，本实

施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分不能提供的高度优异的性能。

### 实施例 8

硅藻土（80%）+ 锡（20%）

在本实施例中，通过 80wt% 起过滤作用的组分 CELITE 500 和 20wt% 基质组分锡粉混合制成一种先进复合过滤介质，CELITE 500 是一种天然硅藻土，渗透率为 0.06Da，湿密度为 17.0 磅每立方英尺（即  $0.272\text{g/cm}^3$ ），中值颗粒尺寸  $D_{50}(a)$  为  $16.7\mu\text{m}$  (Celite Corporation Lompoc, California)，锡粉（Johnson-Matthey, Ward Hill, Massachusetts）小于 100 目，纯度为 99.5%。在马弗炉内在空气中 220 °C 把这种混合物烧结 30 分钟，然后从炉中取出并冷却到室温，制成所说的先进复合过滤介质。

本实施例的先进复合过滤介质的渗透率为 0.06Da，湿密度为 20.8 磅每立方英尺（即  $0.333\text{g/cm}^3$ ），方石英含量小于 0.3%。

该制品的独特之处在于微观结构分析显示出小的不透明的颗粒，形状为球形、椭圆形或带棱角的，具有金属光泽，从而保持了锡的特征。因此，本实施例的先进复合过滤介质提供了各个介质组分不能提供的高度优异的性能。

### F. 参考文献

为了更完整地描述本发明涉及的技术现状，下面列出了参考的出版物、专利、和公开专利说明书的内容。

Baly, E.C.C. *et al.* (1939), 法拉第学会会刊 (英), Vol. 35, pp. 1165-1175.

Barr, J. (1907), 法国专利 377,086.

Bartuska, M. and Kalina, J. (1968a), 捷克专利 128,699.

Bartuska, M. and Kalina, J. (1968b), 捷克专利 128,894.

Bear, J. (1988), 多孔介质中的流体动力学 (New York: Dover Publications, Inc.), pp. 161-176.

Berry, L. G. *et al.* (1983), 矿物学, 2nd ed. (New York: Freeman and Co.), pp. 540-542

Bradley, T.G. and McAdam, R.L. (1979), 美国专利 4,134,857.

- Breese, R. (1994), in 工业矿物和岩石, 6th ed., (Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration); pp. 397-412.
- Breese, R. (1994), in 工业矿物和岩石, 6th ed., (Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration); pp. 735-749.
- Bregar, G.W. (1955), 美国专利 2,701,240.
- Brozek, M. et al. (1992), Przegl. Gorn., Vol. 48, No. 7, pp. 16-20.
- Cai, H. et al. (1992), 矿产综合利用, (1992), No. 6, pp. 1-8.
- Cain, C. W. Jr. (1984), in 化学工艺和设计百科全书(New York: Marcel Dekker), pp. 348-372.
- Carman, P. (1937), Trans. Institution of Chem. Eng., pp. 150-166.
- Codolini, L. (1953), 意大利专利 487,158.
- Cummins, A.B. (1933), 美国专利 1,934,410.
- Dufour, P. (1990), 法国专利申请 90-07690.
- Dufour, P. (1993), 美国专利 5,179,062.
- Engh, K.R. (1994), in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., vol. 8 (New York: John Wiley & Sons); pp. 108-118.
- Elsevier Advanced Technology (1992), 工业材料手册, 2nd ed. (Oxford, England: Elsevier Science Publishers Ltd.), pp. 371-514.
- Enzinger, K. (1901), 美国专利 665,652.
- Filho, F.X.H. et al. (1980), Mineraca Metalurgia Vol. 44, No. 424, pp. 14-21.
- Geitgey, R.P., (1979) in 工业矿物和岩石 (Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Inc.), pp. 803-813.
- Gordienko, V.F. (1941), 苏联专利 59,337.
- Govindaraju, K. (July, 1989), Geostandards Newsletter, Vol. XIII.
- Gruder, G. et al. (1958), 化学评论（布加勒斯特）, Vol. 9, pp. 361-366.
- Heertjes, P. et al. (1949), Recueil, vol. 68, pp. 361-383.
- Heertjes, P. et al. (1966) in 固液分离 (London: Her Majesty's Stationery Office), pp. 37-43.
- Hermanson, G.T. et al. (1992), 配位体技术的固定亲合力(San Diego:

Academic Press Inc.).

Heyse, K.U. *et al.* (1980), Brauwissenschaft, Vol. 33, pp. 137-143.

Houston, H.H. (1959), 美国专利 2,898,303.

Jones, F.R. (1992), 美国专利 5,122,112.

Jung, J. (1965), 比利时专利 657,019.

Kasama, K. and Ida, T. (1958), 日本专利 33-10,780.

Kiefer, J. (1991), Brauwelt International, IV/1991; pp. 300-309.

Kieselguhr-Industrie G.m.b.H. (1942), 德国专利 730,034.

Klug, H.P., and Alexander, L.E. (1972), 多晶和无定形材料的 X 射线衍射方法, 2nd ed. (New York: John Wiley & Sons), pp. 531-563.

Koech, R. (1927), 德国专利 3,572,500.

Kujawa, R.J. (1983), in 工业矿物和岩石, 5th ed. (Littleton, Colorado: Society for Metallurgy, and Exploration, Inc.), pp. 199-201.

Li, F. (1990), 非金属矿, Vol. 1989, No. 3, pp. 27-28 and 43.

Liang, C., *et al.* (1990), 中国专利 1,044,233.

Marcus, D. *et al.* (1964), 化学评论（布加勒斯特）, Vol. 15, No. 11, pp. 671-674.

Marcus, D. *et al.* (1967), 化学评论（布加勒斯特）, Vol. 18, No. 6, pp. 332-335.

Martin, C.C. and Goodhue, D.T. (1968), 美国专利 3,375,922.

Mitsui, Y., *et al.* (1989), 日本专利 01-153564.

Morisaki, K. and Watanabe, M. (1976), 美国专利 3,944,687.

Munn, D.R. (1970), 美国专利 3,547,260.

Nielsen, R.B. and Vogelsang, C.J. (1979), 美国专利 4,142,968.

Nishimura, Y. (1958), 日本专利 33-4414.

Norden, H., *et al.* (1994), 分离科学与技术, Vol. 29, No. 10, pp. 1319-1334.

Norman, J., *et al.* (1994), 矿产技术 May 1940, pp. 1-11.

Olmsted, Jr., B.C. (1982), 美国专利 4,324,844.

Ostreicher, E.A. (1986), 美国专利 4,617,128.

Pesce, L. (1955), 意大利专利 529,036.

- Pesce, L. (1959), 德国专利 1,052,964.
- Reynolds, T. III(1976), in Wang, F., ed., 材料科学与技术论文集, Vol. 9, pp. 199-216.
- Rubin, I. (1990), 塑料工业技术手册 (New York: John Wiley & Sons, Inc.).
- Ruff, D. and Nath(1982), U.S., Patent 4,313,997.
- Ruth, B. (1946), 工业和工程化学, Vol. 38, No. 6, pp. 564-571.
- Scholes, S. (1974), 现代玻璃工艺, 7th ed. by C. Greene (Boston, Massachusetts: CBI Publishing Company, Inc.).
- Schrauf, R. and Frey, A. (1957), 德国专利 1,005,048.
- Schuetz, C.C.(1935), 美国专利 1,992,547.
- Seymour, R.B. (1990), 工程聚合物手册 (New York: McGraw-Hill Publishing Company).
- Shiuh, J. (1982), 英国专利 2,080,282A.
- Shiuh, J. (1985), 美国专利 4,557,883.
- Smith, T. R. (1991a), U. S. Patent 5,009,906.
- Smith, T. R. (1991b), 加拿大专利 2,044,868.
- Smith, T.R. (1991c), 丹麦专利申请 91-01179.
- Smith, T. R. (1992a), 德国专利 4,120,242.
- Smith, T. R. (1992b), 德国专利申请 91-01957.
- Smith, T. R. (1992c), 巴西专利申请 91-02509.
- Smith, T.R. (1993), 澳大利亚专利 638,655.
- Smith, T. R. (1994a), U.K.Patent 2,245,265.
- Smith, T. R. (1994b), 日本专利 6-315368.
- Sperry, D. (1916), 冶金和化学工程, vol. 15, No. 4, pp. 198-203.
- Suzuki, t., and Tomizawa, t. (1971), 日本专利 46-7563.
- Swallen, L. C. (1950), 美国专利 2,504,347.
- Tarhanic, L. et al. (1979), Geol. Pruzkum Vol. 21, No. 5, pp. 140-142.
- Thomson, W. and Barr. J. (1907), 英国专利 5397.
- Tiller, F. et al. (1953), 化工进展（美）, vol. 49, No. 9, pp. 467-479.

- Tiller, F. et al. (1962), A.I.Ch.E.Journal., vol. 8, No. 4, pp. 445-449.
- Tiller, F. et al. (1964), A.I.Ch. E. Journal., Vol. 10, No. 1, pp. 61-67.
- Veriningte Deutsche Kieselguhrwerke G.m.b.H. (1915), 德国专利 286,240.
- Vereinigte Stahlwerke A.-G. (1931), 英国专利 341,060.
- Videnov, N. et al. (1993), 国际采矿技术杂志, Vol. 39, pp. 291-298.
- Visman, J., and Picard, J. L. (1972), Canadian Patent 890,249.
- Wang, S. (1992), 非金属矿, Vol. 1992, No. 3, pp. 10-13.
- Wolliams, R.C. (1926), 美国专利 1,606,281.
- Xiao, S. (1986), 中国专利申请 86-107500.
- Zaklzc Elektro Spolka z Organiczona Poreka (1933), 德国专利 570,015.
- Zhong, S., et al. (1991), 中国专利 1,053,564.
- Analytica-EBC of the European Brewery Convention, 4th ed. (1987; Zurich: Braurei- und Getranke-Rundschau); pp. E255-e258.
- Kansas Minerals, Inc. (undated publication), KAMCO Filteraids, Fillers, Micro Silica Beads.
- 美国材料试验协会(1995), Method E 1545, Vol. 14.02, pp. 982-985.