[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011373.3

[51] Int. Cl.
B01D 15/00 (2006.01)
B01D 24/00 (2006.01)
B01D 39/00 (2006.01)
B01D 39/02 (2006.01)
B01D 39/04 (2006.01)
B01D 39/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100366316C

[51] Int. Cl. (续)
B01D 39/08 (2006.01)
B01D 39/12 (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01)
B01J 39/00 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)

[22] 申请日 2004.2.10

[21] 申请号 200480011373.3

[30] 优先权

[32] 2003. 3.15 [33] US [31] 10/389,146

[86] 国际申请 PCT/US2004/003924 2004.2.10

[87] 国际公布 WO2004/082799 英 2004.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.27

[73] 专利权人 KX 技术有限公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 E·E·科斯洛

[56] 参考文献

CN1259881A 2000.7.12

US5004543A 1991.4.2

审查员 徐雪锋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 刘明海

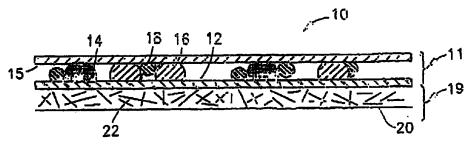
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有提高的微生物拦截能力的过滤介质

[57] 摘要

本发明涉及具有 pH 改变材料的复合过滤介质，所述 pH 改变材料提高流入液的 pH，结果在流入液内的微生物污染物基本上保持带负电，以使在复合过滤介质内带正电的介质可更有效地捕获微生物污染物。



1. 一种复合过滤介质，它包括带正电的介质和 pH 改变材料，其中，所述 pH 改变材料改变流入液的 pH，以使存在于流入液内的微生物污染物保持负电荷和所述带正电的介质保持正电荷，并提供提高的微生物污染物拦截能力。

2. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料用于改变流入液的 pH 到小于 10.5。

3. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料用于改变流入液的 pH 到 7 至 9。

4. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料包括无机碳酸盐。

5. 权利要求 4 的复合过滤介质，其中无机碳酸盐包括碳酸镁或碳酸钙。

6. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中将所述 pH 改变材料掺入到所述带正电的介质内。

7. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中所述带正电的介质包括固体复合单元，和所述 pH 改变材料是绕所述带正电的介质卷绕的平板结构。

8. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中将所述带正电的介质与所述 pH 改变材料和粘合剂混合，并挤塑形成固体复合单元。

9. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料包括位于所述带正电介质上游的平板结构。

10. 权利要求 1 的复合过滤介质，其进一步包括用于除去所述带正电的介质上游的电荷降低污染物的吸附剂。

11. 权利要求 1 的复合过滤介质，其中可定期再生所述 pH 改变材料。

12. 一种复合过滤介质，它包括

能提供增强的微生物污染物拦截能力的带电介质；

位于所述带电介质上游的 pH 改变层；和

用于除去位于所述 pH 改变层上游的电荷降低污染物的介质。

13. 权利要求 12 的复合过滤介质，其中所述带电介质包括平板结构。

14. 权利要求 12 的复合过滤介质，其中将所述带电介质与粘合剂混合，并熔合到形成带电层的基底上，所述带电层和所述 pH 改变层螺旋缠绕，以使所述 pH 改变层在流入液接触所述带电层之前暴露于流入液。

15. 权利要求 14 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变层被熔合到基底的第二表面上。

16. 权利要求 12 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料提高流入液的 pH 并适合于再生。

17. 一种复合过滤介质，它包括:

用带正电的微生物拦截剂处理的活性颗粒;

粘合剂;

pH 改变材料，其中混合所述活性颗粒、所述粘合剂和所述 pH 改变材料并挤塑成固体复合单元; 和

用于除去该固体复合单元上游的电荷降低污染物的材料。

18. 权利要求 17 的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料包括缓慢溶解的碱性材料。

19. 一种复合过滤介质，它包括:

用带正电的微生物拦截剂处理的活性颗粒;

粘合剂; 其中混合所述活性颗粒和所述粘合剂并挤塑成固体复合单元; 和

具有绕所述固体复合单元卷绕的平板结构的 pH 改变材料; 和

用于除去所述固体复合单元上游的电荷降低污染物的材料。

20. 权利要求 19 的复合过滤介质，其中将所述用于除去电荷降低污染物的材料掺入到具有所述 pH 改变材料的平板结构内。

21. 除去流体内微生物污染物的方法，该方法包括下述步骤:

通过在带电过滤介质上游提供 pH 改变材料来改变流入液的 pH，以

使微生物污染物保持带负电；和

当流体通过带电过滤介质处理时，获得微生物污染物至少 4 的对数下降。

22. 权利要求 21 的方法，进一步包括与改变流入液的 pH 步骤相配合的除去流入液内电荷降低污染物的步骤。

23. 一种过滤系统，它包括：

具有带正电介质与 pH 改变材料的复合过滤介质，其中所述 pH 改变材料充分提高经所述过滤系统处理的流体的 pH 到高于流体内存在的目标有机体的等电点的 pH，以使目标有机体带负电荷和所述带正电的介质维持正电荷，以在目标有机体与所述带正电的介质表面之间提供显著的电吸引。

具有提高的微生物拦截能力的过滤介质

本发明涉及具有 pH 改变材料的复合过滤介质，其中通过使用该复合过滤介质或采用该复合过滤介质的过滤系统，可更有效地捕获微生物污染物。

发明概述

第一方面，本发明涉及复合过滤介质，它包括带正电的介质和 pH 改变材料，其中该 pH 改变材料改变流入液的 pH，以使存在于流入液内的微生物污染物保持负电荷，和带正电的介质保持正电荷，并提供微生物污染物提高的拦截能力。采用 pH 改变材料，以改变流入液的 pH 到小于约 10.5，和更优选约 7 至约 9。优选地，pH 改变材料包括无机碳酸盐。

带正电的介质可包括固体复合单元(composite block)，和 pH 改变材料是绕带正电的介质卷绕的平板结构。带正电的介质也可与 pH 改变材料和粘合剂混合，并挤塑形成固体复合单元。

pH 改变材料可包括位于带正电介质上游的平板结构。pH 改变材料可周期性地再生。本发明的复合过滤介质可进一步包括用于从带正电的介质上游除去电荷降低污染物的吸附剂。

另一方面，本发明涉及复合过滤介质，它包括：能提供提高的微生物污染物拦截能力的带电介质；位于带电介质上游的 pH 改变层；和用于除去位于带电介质上游的电荷降低污染物的介质。带电介质可与粘合剂混合并熔合到形成带电层的基底上，其中带电层和 pH 改变层螺旋缠绕，以使在流入液接触带电层之前，pH 改变层暴露于流入液。pH 改变层也可熔合到基底的第二表面上。

再一方面，本发明涉及复合过滤介质，它包括：用带正电的微生物拦截剂处理的活性颗粒；粘合剂；pH 改变材料，其中混合活性颗粒、粘合剂和 pH 改变材料并挤塑成固体复合单元；和用于从该固体复合单

元上游除去电荷降低污染物的材料。

在又一方面中，本发明涉及复合过滤介质，它包括：用带正电的微生物拦截剂处理的活性颗粒；粘合剂；其中混合活性颗粒和粘合剂并挤塑成固体复合单元；和具有绕该固体复合单元卷绕的平板结构的pH改变材料；和用于从该固体复合单元上游除去电荷降低污染物的材料。用于除去电荷降低污染物的材料可掺入到具有pH改变材料的平板结构内。

在进一步的方面中，本发明涉及在流体内除去微生物污染物的方法，该方法包括下述步骤：通过在带电过滤介质上游提供pH改变材料，改变流入液的pH，以使微生物污染物保持带负电；和当流体通过带电过滤介质处理时，获得微生物污染物至少约4的对数下降。该方法可进一步包括与改变流入液的pH步骤相配合的除去流入液内电荷降低污染物的步骤。

在再进一步的方面中，本发明涉及过滤系统，它包括：具有带正电介质与pH改变材料的复合过滤介质，其中pH改变材料充分地提高通过该过滤系统处理的流体的pH到高于流体内存在的目标有机体的等电点的pH，以使目标有机体带负电荷和带正电的介质维持正电荷，以使在目标有机体与带正电的介质的表面之间提供显著的电吸引。

附图简述

认为本发明的特征是新的和本发明的特征元素特别地在所附的权利要求中列出。附图仅用于阐述目的，且没有按比例作出。然而，通过参考随后优选实施方案的说明，结合附图，可从组织和操作方法这两方面最好地理解本发明本身，其中：

图1A和1B是本发明复合过滤介质的截面视图。

优选实施方案的详细说明

在描述本发明的优选实施方案中，此处参考附图中的图1A和1B，其中相同的数字是指本发明相同的特征。本发明的特征不必在附图中按比例示出。

定义

单数或者复数形式的下述术语应当具有所规定的下述含义。

此处所使用的“吸收剂”是指主要通过将杂质吸入到其内部结构内，从而能吸收杂质的任何材料。

此处所使用的“吸附剂”是指主要通过物理吸附到其表面上，从而能吸附杂质的任何材料。

此处所使用的“吸附过滤介质”或“吸附预滤介质”应当指用吸附剂例如活性炭制备的过滤介质。吸附过滤介质的实例是商购于Orange,Connecticut，KX Industries,L.P.的PLEKX®。

此处所使用的“粘合剂”应当指原则上将其它材料保持在一起所使用的材料。

此处所使用的“带电介质”应当指取决于制备过滤介质所使用的材料，具有正电荷或者负电荷的过滤介质，或者可进行化学处理，以在过滤介质的至少一部分表面上提供电荷的过滤介质。

此处所使用的“复合过滤介质”应当指将预滤器、吸附预滤介质、用于提高微生物拦截的带电介质以及本发明的 pH 改变材料结合成单一复合结构的过滤介质。在一些实施方案中，预滤器可不存在，或者其功能可由吸附预滤介质承担。pH改变材料也可掺入到吸附预滤介质内。

此处所使用的“污染物降低”应当指为了使得流体更安全，以供例如人类使用，或者更加可用于工业应用，用化学或生物的方法拦截、除去流体内杂质或使之失活，从而减少流体内的杂质。

此处所使用的“纤维”应当指特征在于高长径比，例如几百比 1 的固体。纤维的任何讨论包括晶须。

此处所使用的“过滤介质”应当指进行流体过滤的材料。

此处所使用的“流体”应当指液体、气体或其结合。

此处所使用的“成形”应当指将松散、未结构化的物质转化成内聚、均匀的结构。例如，将松散纤维转化成纸张。

此处所使用的“拦截(intercept)”或“拦截(interception)”是指干扰或阻止通过，以实现改变、除去、灭活或影响。

此处所使用的“对数下降值”或“LRV”应当是指在流入液内有机体的数量除以在过滤器的流出液内有机体的数量的常用对数值。

此处所使用的“膜”应当指薄的多孔介质，其中该结构是具有连续孔隙结构的单一连续的固相。

此处所使用的“微生物”应当指可能悬浮在流体内的任何活的有机体，其中包括但不限于细菌、病毒、真菌、原生动物及其繁殖形式，其中包括胞囊或孢子。

此处所使用的“PFU”应当指噬斑(plaque)形成单元。

此处所使用的“pH 改变材料”应当指可升高或降低与这种 pH 改变材料接触的流入液的 pH 到所需 pH 范围的材料。pH 改变材料可提供与该 pH 改变材料接触的流入液缓冲效果。

此处所使用的“片材”应当指长度和宽度显著大于其厚度的大致二维的结构。

此处所使用的“晶须”应当指具有有限的长径比的长丝和具有颗粒与纤维之间的长径比的中间体。纤维的任何讨论包括晶须。

复合过滤介质

本发明提供一种复合过滤介质，它包括带电介质和 pH 改变材料，所述 pH 改变材料改变流入液的 pH，以使存在于流入液内的微生物污染物保持第一电荷，所述第一电荷与具有第二电荷的带电介质的电荷相反。例如，pH 改变材料可升高流入液的 pH 到小于约 10，优选约 7 至约 9。在这一 pH 范围内，即比一些微生物有机体的等电点高的 pH 范围内，这种有机体带负电荷。在这一相同的 pH 范围内，可将过滤介质上的电荷排列成强正电，过滤介质的等电点大于约 9，和优选大于约 10，以使在目标有机体和过滤介质的表面之间存在显著的电吸引。

在大多数非饮用水源中，大多数微生物污染物在约 6 至约 8 的 pH 下带负电。当微生物污染物维持负电荷时，使用具有带正电的过滤介质的电动力学方法，可容易地拦截它们。然而，使用带正电的过滤介质，带正电的微生物将具有大大地下降的捕获能力。脊髓灰质炎病毒在约 7 的 pH 下具有等电点，从而仅仅在碱性 pH 下脊髓灰质炎病毒具

有负电荷。因此，有利地确保在其中目标微生物带负电和过滤介质保持正电荷的 pH 范围内，即在介于微生物和过滤介质的等电点之间的 pH 范围内，操作任何过滤器。本发明的复合过滤介质将改变流入液的 pH 到小于约 10 的 pH，以使在流入液内的微生物污染物充分地带负电，结果带正电的过滤介质可有效地捕获那些污染物。取决于待过滤的流体，与缓冲流入液的 pH 改变材料结合使用的带电过滤介质将提供更有效的微生物污染物的下降。

带电介质

本发明的复合过滤介质的带电介质可以是熟练本领域的技术人员已知的任何带电介质。这种带电介质可包括膜、固体复合过滤介质，如挤出的碳块料（carbon block）、纳米纤维过滤介质和类似物。可通过化学处理制备介质所使用的材料或者使用具有自然电荷的材料，从而获得在带电介质上的电荷。

为了提供明显的微生物拦截，复合过滤介质必须具有充分紧密的孔隙结构，或者微孔结构，以提供从流体到过滤介质表面短的扩散距离。通过带电介质提供的电荷有助于电动力学拦截微生物污染物，而紧密的孔隙结构提供短的扩散路径，和因此提供污染物从流动的流体快速扩散到复合过滤介质表面上的动力。紧密的孔隙结构还提供辅助的直接机械拦截微生物污染物。由于拦截极小颗粒，即显著小于过滤介质孔隙的颗粒主要是扩散起作用，因此在许多小的病毒颗粒的对数下降值与过滤介质内流入液的接触时间之间存在直接的关系，而不是取决于过滤介质的厚度。

在涉及纳米纤维或膜过滤介质的待审专利申请美国申请 Nos. 10/286695 和涉及固体复合单元过滤介质的 10/290803 中公开了优选的带电介质，其中这两类过滤介质具有微孔结构以提高微生物的拦截。用能在微孔结构的至少一部分表面生成正电荷的微生物拦截增强剂处理微孔结构。通过用阳离子化合物处理纤维或膜，接着用与阳离子表面处理剂缔合的阴离子沉淀金属，从而在至少一些纤维或者膜的至少一部分表面上形成阳离子金属络合物。在固体复合单元过滤介质中，

用能在活性颗粒的表面上生成正电荷的微生物拦截增强剂化学处理微孔结构的活性颗粒。同样，可通过用阳离子化合物处理活性颗粒，接着用与阳离子表面处理剂缔合的阴离子沉淀金属，从而在活性颗粒的至少一部分表面上形成阳离子金属络合物。化学处理在处理过的表面上产生强的正电荷，这通过使用泳动电势分析来测量，和在低于约10.5的pH下这一正电荷得到保留。

pH改变材料

优选地，pH改变材料包括使流入液的pH升高到小于约10.5，优选约7至约9以使存在于流入液内的微生物污染物全部基本上带负电的缓慢溶解的碱性材料。有用的碱性材料是无机碳酸盐，如碳酸镁、碳酸氢钠和碳酸钙、石灰石，其中最优选碳酸钙。通过改变流入液的pH到大于人体肠内病毒的最高等电点的pH，感兴趣的基本上所有微生物污染物保持负电荷，从而带正电的介质可更优选地拦截微生物污染物。

可使用本领域已知的方法，将pH改变材料掺入到复合过滤介质内。可将pH改变材料直接掺入到带电介质内。可在有或无粘合剂的情况下，通过将这种pH改变材料的颗粒包埋在非织造纤维层或者膜内，从而制备掺入pH改变材料的平板结构。也可用能在纤维层或膜的表面上生成正电荷以形成带电介质的微生物拦截增强剂化学处理非织造纤维层或者膜。根据Koslow的美国专利No.5792513(在此将其引入作为参考)，粒状pH改变材料可与粘合剂混合，并熔合成一种基底，以形成平板结构，从而在带电介质上游形成预滤器。在实践5792513专利的方法中，在待审的美国专利申请序列号No.10/286695中公开的纳米纤维过滤介质或其它带电介质可用作基底，其中在所述基底上熔合pH改变材料与粘合剂。

图1A和1B是本发明的复合过滤介质10的截面视图，所述复合过滤介质10包括吸附剂预滤层11和微生物拦截层19。复合过滤介质10可由图1A中所示的离散层制成。在图1A中，在具有微生物拦截能力的带电介质20上复合过滤介质10具有吸附剂预滤层11。吸附剂预滤

层 11 包括吸附剂支持基底 12。用彼此熔合且熔合到基底 12 表面上的 pH 改变材料 14、吸附剂颗粒 16 和粘合剂颗粒 18 涂布至少一部分基底 12。根据在 5792513 专利中所述的方法，获得在吸附剂支持基底 12 上的涂层。正如基本上如 5792513 专利中所述，通过制备 pH 改变材料颗粒、吸附剂颗粒和粘合剂颗粒的混合物，来获得涂料。优选地，粘合剂颗粒的平均粒度不超过约 80 微米。将该混合物施加到部分或全部吸附剂支持基底 12 上，以在正面产生松散的粉末涂层。加热该松散的粉末涂层到至少粘合剂颗粒的软化温度，但低于吸附剂支持基底 12 和 pH 改变材料颗粒的熔融温度，形成软化的粘合剂颗粒 18。施加压力到网状基底 12 上，引起软化的粘合剂颗粒 18 与 pH 改变材料 14、吸附剂颗粒 16 熔合并熔合到吸附剂支持基底 12 上。在加热粉末涂层到至少粘合剂颗粒 18 的软化温度之后或之中，可在该粉末涂层上层叠第二基底 15，并在冷却软化的粘合剂颗粒之前，粘合到粉末混合物上。如图 1A 所示的微生物拦截层 19 包括含众多根纳米纤维 22 的带电介质 20。

在图 1B 中，可通过使用带电介质 20 作为支持基底，制备具有吸附剂预滤层 11 和微生物拦截层 19 的复合过滤介质 10，其中在所述支持基底之上，用彼此熔合且熔合到带电介质 20 表面上的 pH 改变材料 14、吸附剂颗粒 16 和粘合剂 18 涂布带电介质 20 的至少一部分表面。可在制备期间，以与以上所述的图 1A 所示的方式，在粉末涂层上放置层叠的基底(未示出)。

单独或与其它吸附剂结合的 pH 改变材料可以平板结构掺入到复合过滤介质内，其中在所述复合过滤介质内，pH 改变材料位于轴向流动装置中带电介质的上游。在径向流动装置中，平板结构可绕固体过滤介质芯例如挤塑的碳单元卷绕或者辊压到其内，以使流入液在与碳块料过滤介质接触之前，与 pH 改变材料接触。或者，根据 Koslow 的美国专利 No. 5019311(在此将其引入作为参考)，在固体挤塑的过滤介质中，pH 改变材料可直接掺入到待挤塑成例如固体复合单元的吸附剂和/或吸收剂、添加剂和粘合剂的混合物内。

优选地，将 pH 改变材料掺入到还含有吸附剂的吸附剂预滤介质内，所述吸附剂除去电荷降低的天然有机体。通过涂布并与带正电的结构络合，天然有机体，如聚阴离子腐殖酸和灰黄霉酸，降低在带正电的介质上的电荷，从而降低过滤器除去带负电的微生物污染物的效力。通过升高流入液的 pH 到大于 7，通过吸附剂如活性炭来更有效地除去聚阴离子酸如腐殖酸。

pH 改变材料应当以足以改变流入液的 pH 到所需目标的用量和形式存在。当掺入到预滤器内提高流入液的 pH 到小于约 10，优选约 7 至约 9 时，可使用为预滤介质约 10 至约 50wt%，优选约 30wt%的无机碳酸盐。无机碳酸盐的平均粒度优选足够大，以使当在复合过滤介质的使用寿命期间，暴露于大体积的水时，它不容易溶解，且足够小到允许相对短的接触时间。pH 改变材料的平均粒度优选约-50 至约-150 目，更优选约-100 目。优选的无机碳酸盐是平均粒度为约-100 目的白云石灰岩。

在城市水处理系统或者其它在线处理工艺中，在流入液与带电介质接触之前，可采用灌注或直接注射或添加 pH 改变材料，来改变流入液的 pH。优选地，以水溶液或分散液形式添加 pH 改变材料。

在一些情况下，可使用在流出液中维持目标 pH 的合适缓冲剂或离子交换树脂，实现 pH 的调节。在离子交换材料的情况下，可使用碱溶液周期性再生它们。

掺入 pH 改变材料的过滤系统

作为加压或者重力流动系统的本发明的过滤系统可包括复合过滤介质，所述复合过滤介质包括平均流动路径小于约 2 微米且用微生物拦截剂处理的具有微孔结构的带电介质，用于除去电荷降低污染物的吸附预滤器，和增加流入液 pH 到小于约 10，优选约 7 至约 9 的 pH 改变材料，其中所述微生物拦截剂在微孔结构的至少一部分表面上提供高度正电荷。优选地，微孔结构包括众多根纳米纤维、膜或固体碳块料。在微孔结构包括纳米纤维或膜的情况下，优选使用在 Koslow 的美国专利 No.5792513 中所述的方法，将 pH 改变材料掺入到吸附预滤器

内。pH 改变材料优选是以吸附预滤器组合物用量约 30wt%的用量存在、平均粒度为约-50 到约-150，优选约-100 目的无机碳酸盐。吸附预滤器位于带电介质的上游，以除去电荷降低污染物并在流入液接触带电介质之前，增加流入液的 pH。优选地，粒状预滤器包括在过滤系统内，且还位于吸附预滤器的上游。已示出了本发明的这种过滤器，以提高微生物污染物的拦截，如以下实施例中所示。

实施例

提供下述实施例阐述本发明和不应当解释为限制本发明的范围。

采用获自 Porous Materials, Inc., Ithaca, New York 的 Automated Capillary Flow Porometer，进行微孔测径研究。使用由设备制备商出版的标准工序测定的参数包括平均流动孔径和透气(空气)率。在可变的压力下，在干燥和湿的过滤介质二者上，分析空气的流动。在湿法试验之前，将过滤介质最初浸渍在硅油内至少 10 分钟，同时保持在高真空下。

使用用获自 Brookhaven Instruments, Holtsville, New York 的 BI-EKA Electro- Kinetic Analyzer 测量的泳动电势和泳动电流，测定各种过滤介质的 ζ 或泳动电势。该仪器包括分析仪、平板测量池、电极和数据控制系统。分析仪包括一个泵，以产生使电解质溶液（通常为 0.0015M 氯化钾）从储罐穿过含有本文所述的过滤介质样品的测量池所要求的压力。测量温度、压降、导电率和 pH 的传感器布置在该池外部。根据这一方法，将电解质溶液泵送经过多孔材料。电解质溶液穿过样品时，电荷发生移动。可借助位于样品每一端的电极，检测所得“泳动电势和/或泳动电流”。然后，根据 Fairbrother and Mastin 方法(其考虑了电解质的导电率)，通过计算，测定样品的 ζ (泳动)电势。

使用美国典型培养物保藏(ATCC) No.11775 的大肠杆菌(Escherichia coli)，和土生克雷伯氏菌(Klebsiella terrigena) ATCC No.33527 的悬浮液，进行过滤介质的细菌挑战，以评价对细菌挑战的应答。使用 MS-2 噬菌体 ATTC No.15597-B1 和 PRD-1 ATCC

No.19585-B1，评价对病毒挑战的应答。使用 ATCC 的标准操作工序繁殖细菌和噬菌体，和使用本领域公知的标准微生物工序制备并定量化用微生物颗粒的悬浮液挑战的过滤器的流入液和流出液二者中的微生物。采用 RO/DI 水制备挑战者，除非另有说明。

在下述实施例中使用具有微孔结构的带电介质的片材并如下所述制备。向掺混机内添加 0.90g SHORT STUFF® EST-8 粘合剂纤维和 1.0L 反渗析/去离子(RO/DI)水，并在脉冲设置下共混粘合剂约 30 秒。向该粘合剂分散液中添加 27.4g 干重的 lyocell 纤维作为 10wt%加拿大标准打浆度为约 45 的湿纸浆，除非另有说明。将该混合物与额外 800ml RO/DI 水共混另外 15 秒，直到纤维充分分散，向该纤维混合物中添加 6.0ml MERQUAT®100 作为 30％水溶液。共混该纤维与 MERQUAT®100 约 10 秒，并使之静置至少约 4－6 小时。在约 4－6 小时之后，将纤维倾倒入配有 100 目成形线材的标准 8 英寸的 Brit 罐内，并真空除去过量水，形成所得纸浆片材。在纸浆片材上均匀地倾倒提供 0.45g 银的稀硝酸银溶液，即 15ml 3％储液(1.8g 在 60ml RO/DI 水内)，使之完全暴露并饱和。使硝酸银溶液静置在纸浆片材上至少约 15 分钟，并在真空压力下除去过量水。然后将银处理的纸浆片材撕碎成小片并放在 WARING®掺混机内，并在 2.0L 去离子水中再分散。将第二部分 MERQUAT®100 溶液 6.0ml 加入到该分散液中，并共混混合物约 2 分钟。将处理过的纤维倾倒入 30.5×30.5cm^2配有 100 目成形筛网并用非织造纤维 REEMAY™2004 层为衬里的不锈钢 FORMAX®定纸框内。该定纸框事先用约 24.0L RO/DI 水填充。使用具有直径 2cm 的 60 个孔的 30×30cm^2不锈钢搅拌板，以从顶部到底部上下翻转（plunge）纤维混合物约 8－10 次。通过在纸框下施加轻微的真空，从纤维混合物中除去水，引起纤维在非织造织物上形成。一旦除去大部分水，采用真空泵实现补充脱水，以除去额外的过量湿气并生成相对光滑、扁平、非常薄的纸状片材。从筛网中分离所得片材并在顶部与底部两侧上与吸墨纸(blotter)片结合。轻轻地用 2.27kg 大理石擀辊辊压该组合片材，除去过量水并弄平片材的顶部表面，然后将该片材放置在两块新鲜与干

燥的吸墨纸片之间，并放在 FORMAX®片材干燥器上在约 120℃下约 10 至约 15 分钟。将所得带电介质与吸墨纸片相分离，并直接在 FORMAX® 片材干燥器上在每一侧上加热约 5 分钟，以活化干燥的粘合剂纤维。带电介质的泳动或ζ电势显示出大于约+20mV 的ζ电势。带电介质的平均流动路径为约 0.35 微米。

根据 Koslow 的美国专利 No.5792513 的“PLEKX®”方法，制备吸附预滤器(也称为 PLEKX®层)。顶部和底部基底均是获自 E.I. duPont deNemours Company, Wilmington, Delaware 的切毛边成约 25cm 宽度的 DuPont® 18620 形式的水力缠结(hydroentangled)的射流喷网法非织造织物，除非另有说明。粉末混合物是获自 Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania 的 Grade OL Carbon，其用 1wt%MERQUAT®100 和粉碎成平均粒度约 80×325 目的 0.5wt%银和 22% PAN；14wt%获自 Equistar Chemicals L.P., Tuscola, Illinois 的 MICROTHENE® FN-510 聚乙烯粘合剂;和 8wt%获自 International Fiber Corporation, North Tonawanda, New York 的 SOLKA-FLOC®1016 的纯化纤维素处理。网辐速度为约 0.8m/min。加热辊的直径为 10 英寸并通过热油加热到约 232℃(450°F)的温度。辊隙压力为约 72kg/cm。在实施例中规定了粉末铺层(lay-down)和碳与 pH 改变材料的特定用量。

实施例 1 和 2:采用碳 PLEKX®层作为吸附预滤介质的比较 pH 研究

进行流出液的 pH 研究，以测定在与碳 PLEKX®层接触之后流出液的 pH 是否存在变化。下表 I 示出了结果。铺层的重量为约 900g/m^2。

表 I

实施例#	PLEKX®层	起始流入液的 pH	总的水体积	流出液的 pH
1	0L. Calgon-2 层	RO/DI@5.24	0.5L	8.06
			1.0L	8.34
			1.5L	7.14
			2.0L	6.34
2	0L. Calgon-2 层	自来水@6.5	5.0L	7.15
			10.0L	6.86
			15.0L	6.89
			20.0L	7.06
			25.0L	7.03
			30.0L	6.83
			35.0L	6.76

在实施例 1 中，起始流入液的 pH 完全为酸性。碳 PLEKX®层能提高流出液的 pH,但不可能维持在较高的 pH 水平。在 1.5L 水流经 PLEKX®层之后，pH 下降到低于 7。在实施例 2 中，在 6.5 的流入液 pH 下，碳负载的 PLEKX®预滤器的缓冲效果看起来不足。

实施例 3－5: 采用碳和石灰石 PLEKX®层作为吸附预滤介质的比较 pH 研究

通过减少碳的用量，将从 Allyndale Corporation 获得的各种用量的石灰石（“Allyndale 石灰石 ”）掺入到碳 PLEKX®层内。Allyndale 石灰石是平均粒度为约-100 目的农业等级的石灰石。下表 II 示出了添加 Allyndale 石灰石的 pH 改变效果。总的铺层重量为约 900g/m^2。

表 II

实施例#	PLEKX®层	起始流入液的 pH	总的水体积 (L)	流出液的 pH
3	50％石灰石－2 层	自来水@6.96	0.2	9.85
			0.4	9.55
4	35％石灰石－2 层	自来水@6.05	0.1	9.61
5	35％石灰石－1 层	自来水@6.05	0.2	9.82
			0.3	8.35
			5.0	7.58

当流入液为接近中性 pH 时，添加 50wt%石灰石到 PLEKX®层内显著提高并维持流出液的 pH 到大于 9。降低石灰石用量到 35wt%并暴露于略微酸性的水(其更接近地模拟天然水)中也提供出色的缓冲能力。

实施例 6 和 7:在本发明的复合过滤介质中采用碳和石灰石 PLEKX®层的 pH 研究

将具有约 900g/m^2 铺层重量的两层碳/石灰石 PLEKX®层装配到具有一层带电介质的过滤器外壳内并用热熔粘合剂原地固定。将用脱氯自来水填充的 20.0L 小口大玻璃瓶连接到过滤器外壳的入口上。记录流出过滤器的流出液的 pH 和下表 III 示出了数据。

表 III

实施例#	复合层	起始流入液的 pH	总体积(L)	流速 (ml/min)	流出液的 pH
6	2 层 PLEKX® w/35wt%石灰石 +带电介质	自来水@6.35	0.5	36	8.96
			5.0	56	7.34
			10.0	40	6.60
7	2 层 PLEKX® w/35wt%石灰石 +带电介质	RO/DI@4.92	0.5	48	8.85
		RO/DI@4.92	5.0	60	8.65
		RO/DI@4.92	10.0	52	8.20
		RO/DI@4.92	15.0	36	8.10
		RO/DI@4.95	20.0	64	7.95
		RO/DI@4.95	25.0	50	7.83
		RO/DI@4.95	30.0	40	7.76
		RO/DI@4.93	35.0	68	7.96
		RO/DI@4.93	40.0	48	7.80
		RO/DI@4.93	45.0	50	7.74
		RO/DI@5.00	50.0	44	7.84
		RO/DI@5.00	55.0	46	7.66
		RO/DI@5.00	60.0	40	7.15
		RO/DI@4.65	65.0	64	7.55
		RO/DI@4.65	70.0	56	7.49
		RO/DI@4.65	75.0	44	7.44
		RO/DI@4.92	80.0	68	7.74
		RO/DI@4.92	85.0	48	7.79
		RO/DI@4.92	90.0	44	7.72

在实施例 6 中，在暴露于大体积量的水之后 pH 的改良受到限制。然而当在实施例 7 中增加流速时，更好地维持升高的 pH 水平，平均为约 7.5。在暴露于 90.0L 低 pH 水之后，用 MS2(在 RO/DI 水中制备的 2.06×10^{9})挑战实施例 7 的过滤器，以测定可接受的对数下降是否可能。对于 MS2 来说，在暴露于 90.0L 低 pH 水之后，该过滤器能提供大于 9.0 的对数下降。

实施例 8：用 MS2 挑战的本发明的复合过滤介质

根据在美国专利 No.5792513 中公开的方法，使用单层带电介质，接着两层用获自 Calgon Carbon Corporation 的 Grade OL Carbon 制备的 PLEKX®层，和约 35wt%的粉化 Allyndale 石灰石，装配过滤器外壳。在采用 MERQUAT®100 的第一处理剂的情况下，在该实施例中使用的带电介质用溴化钠处理。每一 PLEKX®层由约 800 至约 900g/m^2 粒状物质的铺层组成。将一层 INTERNET™网放置在过滤器外壳的底部，并采用热熔粘合剂原地固定。将带电介质牢固地连接到该网上，继之以两层 PLEKX®材料。用热熔粘合剂将全部过滤器外壳胶合在一起，以防任何溢流。实际的过滤面积为约 2.5 英寸 × 3.75 英寸(6.35cm × 9.53cm)。使用热熔粘合剂，将 1/4 英寸内径的软管固定到过滤器外壳的入口上，和过滤器外壳的出口朝流体流动方向开放。在所有时刻维持约 4 英寸(10.2cm)的水柱压力。将过滤器连接到用 RO/DI 水填充的小口大玻璃瓶上。

从小口大玻璃瓶上取下过滤器，并在适量 RO/DI 水流过过滤器之后，在不同的时间间隔处，用 250ml MS2 溶液挑战该过滤器。在灭菌的 250ml Erlenmeyer 烧瓶内收集流出液、稀释并按照标准工序涂覆在培养皿上，和静置过夜。在每一挑战之后，将过滤器再连接到小口大玻璃瓶上。

表 IV MS2 的降低

流速(ml/min)	水体积(L)	MS2 流入液的挑战	PFUs	LRV
52	5.5	2.06×10^{9}	0	9.31
56	35.5	1.13×10^{9}	8.0×10	7.15
40	74.0	1.00×10^{9}	1.80×10^{3}	5.74
40	112.0	2.80×10^{9}	8.40×10^{4}	4.53
28	141.0	3.70×10^{9}	4.80×10^{5}	3.88

甚至在 4 次挑战并暴露于大体积的水之后，实施例 8 的过滤器提供出色的 MS2 的对数下降。

实施例 9：用大肠杆菌挑战的本发明的复合过滤介质

用大肠杆菌挑战实施例 8 中所述的过滤器外壳。如下表 V 所示，在连续的细菌挑战情况下，获得类似出色的结果。

表 V 大肠杆菌的降低

流速(ml/min)	水体积(L)	大肠杆菌流入液的挑战	PFU	LRV
40	5.0	1.4×10^{9}	0	9.14
46	35.0	1.30×10^{9}	0	9.11
40	73.0	1.10×10^{9}	0	9.04
40	112.0	1.05×10^{9}	0	9.02
28	141.0	1.10×10^{9}	0	9.04
20	168.0	4.00×10^{9}	0	9.60
20	175.0	2.65×10^{9}	0	9.42
16	207.0	1.95×10^{9}	0	9.29
14	218.0	3.60×10^{9}	2.4×10^{2}	7.17
16	225.0	1.10×10^{9}	6.00×10^{3}	5.26

该实施例表明，过滤器将仍提供大于约 4 个对数值的可接受的细菌对数下降值，直到流速下降到不可接受的程度。

实施例 10：用土生克雷伯氏菌、PRD-1 和 MS2 挑战的本发明的复合过滤介质

用以上所述的三种有机体鸡尾酒挑战三个过滤器。用不包括石灰石、仅仅含碳的 PLEKX®层制备的过滤器用于比较。每一仅仅含碳的 PLEKX®层具有 600g/m² 的铺层，使用两层。在对比的过滤器 A 中使用获自 Calgon Corporation 的 Grade TOG 碳，和在对比的过滤器 B 中

使用 Grade OL 碳。本发明的复合过滤介质具有铺层重量为 1500g/m^2 的单一的碳石灰石 PLEKX®层。使用以上所述的通用工艺制备的带电介质中的一层被牢固地胶合到在 INTERNET™网层顶部上的直径 6 英寸和高度 3 英寸的陶瓷布氏漏斗内。PLEKX®层被牢固地胶合到带电介质顶部上。胶合布氏漏斗的外侧边缘，以防止溢流通过该系统。将脱氯的自来水的小口大玻璃瓶放置在布氏漏斗之上，和水流经每一漏斗。用 500ml 脱氯自来水预润湿过滤器，然后用 250ml 用脱氯水制备的三种有机体的鸡尾酒挑战。在灭菌的 250ml Erlenmeyer 烧瓶收集流出液，稀释，并按照标准工序涂覆在培养皿上，和静置过夜。在每一挑战之后，使脱氯水流经每一过滤器。

表 VI 具有 Grade TOG 碳 LPEKX®层的比较过滤器 A

水的体积(L)	挑战物	PFUs	LRV
MS2 挑战物			
0.5	8.4×10^{9}	3.90×10	8.33
13.0	6.70×10^{9}	9.00×10^{4}	4.87
PRD-1 挑战物			
0.5	2.10×10^{8}	0	8.32
8.0	6.00×10^{8}	0	8.77
13.0	7.00×10^{8}	2.40×10^{5}	3.46
土生克雷伯氏菌挑战物			
0.5	1.15×10^{9}	0	9.06
8.0	7.50×10^{8}	0	8.87
13.0	3.00×10^{8}	3.50×10^{3}	4.93

表 VII 具有 Grade OL 碳 LPEKX®层的比较过滤器 B

水的体积(L)	挑战物	PFUs	LRV
MS2 挑战物			
0.5	8.40×10^{9}	2.70×10	8.49
15.0	6.70×10^{9}	1.40×10^{5}	4.68
PRD-1 挑战物			
0.5	2.10×10^{8}	0	8.32
8.0	6.00×10^{8}	9.00×10^{3}	4.82
15.0	7.00×10^{8}	4.10×10^{5}	3.23
土生克雷伯氏菌挑战物			
0.5	1.15×10^{9}	0	9.06
8.0	7.50×10^{8}	6.00×10^{2}	6.09
15.0	3.00×10^{8}	3.25×10^{4}	3.96

表 VIII 具有 Grade OL 碳和石灰石 LPEKX®层的实施例 10

水的体积(L)	挑战物	PFUs	LRV
MS2 挑战物			
0.5	8.40×10^{9}	3.60×10	8.37
11.0	6.70×10^{9}	2.50×10	8.43
32.0	2.02×10^{10}	1.98×10^{7}	3.01
PRD-1 挑战物			
0.5	2.10×10^{8}	0	8.32
5.0	6.00×10^{8}	2.00×10	7.48
11.0	7.00×10^{8}	3.30×10	7.33
32.0	9.00×10^{8}	1.40×10^{6}	2.80
土生克雷伯氏菌挑战物			
0.5	1.15×10^{9}	0	9.06
5.0	7.50×10^{8}	0	8.87
11.0	3.00×10^{8}	0	8.48
32.0	1.20×10^{9}	8.05×10^{4}	4.17

与不含 pH 改变材料，石灰石的过滤器 A 和 B 相比，实施例 10 的过滤器能在采用较大试验体积的情况下，维持更大的挑战。

实施例 11：用土生克雷伯氏菌(Kleb)、PRD-1 和 MS2 挑战的本发明的复合过滤介质的长期性研究

采用根据以上所述的一般说明制备的一层带电介质，装配与在实施例 10 中使用的过滤器类似的过滤器，并在带电介质上游放置具有 35wt%石灰石的一层 Grade OL 碳 PLEKX®。最初用 RO/DI 水润湿过滤器，并用三种有机体鸡尾酒挑战。在随后的挑战之前，使额外量的 RO/DI 水流经过滤器。

表 IX 实施例 11

时间(hr)	总的水体积(L)	挑战物(PFU/ml)	LRV
0	0.25(起始挑战)	MS2 3.00×10^{7}	7.48
		PRD 4.40×10^{7}	7.64
		Kleb 2.50×10^{7}	7.40
72	1.5	MS2 3.00×10^{6}	6.48
		PRD 1.20×10^{6}	6.08
		Kleb 9.50×10^{6}	6.98
96	4.0	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 1.30×10^{6}	6.11
		Kleb 3.00×10^{6}	6.47
120	9.75	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 1.8×10^{6}	6.25
		Kleb 4.50×10^{6}	6.65
144	15.5	MS2 8.00×10^{6}	6.90
		PRD 1.10×10^{6}	6.04
		Kleb 5.00×10^{6}	6.70
168	22.0	MS2 7.80×10^{6}	6.89
		PRD 2.30×10^{6}	6.36
		Kleb 6.00×10^{6}	6.78
192	26.0	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 6.00×10^{6}	6.78
		Kleb 4.00×10^{6}	6.60
264	30.0+0.25L 腐殖酸(5ppm)	MS2 3.10×10^{6}	6.49
		PRD 2.70×10^{6}	6.43
		Kleb 5.50×10^{6}	6.74

甚至当流经过滤器的水量下降到不可接受的流速时，实施例 11 的过滤器仍保持微生物污染物可接受的下降。

实施例 12：用土生克雷伯氏菌(Kleb)、PRD-1 和 MS2 挑战的本发明的复合过滤介质的长期性研究

实施例 12 的过滤器类似于实施例 10 中使用的过滤器。在用以上一般描述中所述的第一部分的 MERQUAT®100 处理的过程中，使用溴化钠处理在带电介质中使用的纳米纤维，并因此遵照其它工序。过滤器最初用 RO/DI 水润湿，并用三种有机体鸡尾酒挑战。随后的挑战之前，

使额外的 RO/DI 水流经过滤器。

表 X 实施例 12(溴化钠处理的纳米纤维带电介质)

时间(hr)	总的水体积(L)	挑战物(PFU/ml)	LRV
0	0.25(起始挑战)	MS2 3.00×10^{7}	7.48
		PRD 4.40×10^{7}	7.64
		Kleb 2.50×10^{7}	7.40
72	6.0	MS2 3.00×10^{6}	6.48
		PRD 1.20×10^{6}	6.08
		Kleb 9.50×10^{6}	6.98
96	11.0	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 1.30×10^{6}	6.11
		Kleb 3.00×10^{6}	6.47
120	19.25	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 1.8×10^{6}	6.25
		Kleb 4.50×10^{6}	6.65
144	29.0	MS2 8.00×10^{6}	6.90
		PRD 1.10×10^{6}	6.04
		Kleb 5.00×10^{6}	6.70
168	35.0	MS2 7.80×10^{6}	6.89
		PRD 2.30×10^{6}	6.36
		Kleb 6.00×10^{6}	6.78
192	39.0	MS2 9.00×10^{6}	6.95
		PRD 6.00×10^{6}	6.78
		Kleb 4.00×10^{6}	6.60
264	41.0+0.25L 腐殖酸(5ppm)	MS2 3.10×10^{6}	6.49
		PRD 2.70×10^{6}	6.43
		Kleb 5.50×10^{6}	6.74

在实施例 12 中，尽管三种有机体的对数下降与实施例 11 完全相同，但流经过滤器的水的体积显著较大，这是由于用溴化钠处理导致的。实施例 11 和 12 这两个过滤器能维持可接受的抗菌和抗病毒性能。

甚至当用多种有机体挑战时，本发明的复合过滤介质在长时间内提供提高的微生物污染物拦截能力。

尽管结合特定优选的实施方案特别地描述了本发明，但显而易见的是，鉴于前述说明，许多替代方案、改性和变化对熟练本领域的技术人员来说是明显的。因此认为所附权利要求包括落在本发明的实际范围和精神内的任何这种替代方案、改性和变化。

图1A

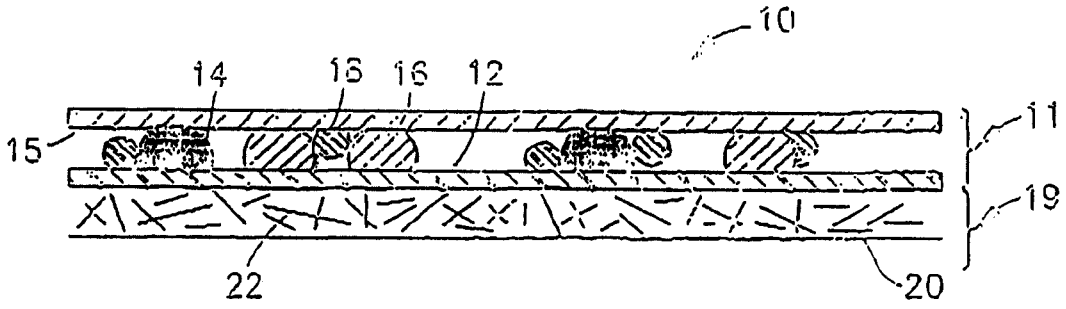


图1B

