

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 032**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

C02F 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/US2013/025110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13133926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13705345 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2822675**

54 Título: **Biorreactor de membrana con membranas de fibras huecas compuestas con filamentos de soporte trenzados compatibles**

30 Prioridad:

09.03.2012 US 201213416407

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.09.2017

73 Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US**

72 Inventor/es:

**VIZVARDI, KRISTOF;
POZSGAY, ANDRAS GYORGY;
FEKETE, ZOLTAN A. y
MARSCHALL, MARCELL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 634 032 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Biorreactor de membrana con membranas de fibras huecas compuestas con filamentos de soporte trenzados compatibles

Campo

Esta memoria descriptiva se refiere al uso de módulos inmersos que comprenden membranas de filtración con capa de soporte trenzada en biorreactores de membrana.

Antecedentes

La siguiente descripción no es una admisión de que cualquier cosa descrita a continuación es un conocimiento general común o conocimiento anterior de un técnico en la materia.

La patente U.S. Nº 5.472.607 a Mahendran et al. describe una membrana de fibras huecas, que comprende un soporte tubular trenzado revestido sobre su superficie exterior con una película semipermeable asimétrica de polímero. Los huecos en el soporte trenzado son suficientemente pequeños para inhibir la penetración sustancial de un barniz que forma la membrana. La película de polímero se extiende sobre menos del 33 % de la porción exterior del área de la sección transversal de la trenza. En un ejemplo, una trenza tubular de fibras de vidrio fue revestida con un barniz de disulfuro de polivinilideno (PVDF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP). La trenza tenía un diámetro interior de 1,0 mm y un diámetro exterior de 1,5 mm. La membrana de microfiltración completa (MF) tenía un diámetro exterior de 1,58 mm.

La patente U. S. Nº 6.354.444 a Mahendran et al. describe membranas de microfiltración (MF) o ultrafiltración (HF) soportadas sobre una trenza tubular. Se describen varias características físicas de una trenza preferida. La trenza se puede fabricar, por ejemplo, de poliésteres o nylons. En un ensayo comparativo, se encontró que membranas fabricadas de un PVDF en barniz de NMP revestido con una trenza de poliéster se rompen menos frecuentemente que membranas con una trenza de fibra de vidrio cuando se utilizan en un módulo de microfiltración inmerso, aireado.

Las membranas, en general, como se describen en la patente U. S. Nº 6.354.444 se utilizan en módulos de membrana ZeeWeed vendidos por GE Water and Process Technologies. Estos módulos, desarrollados originalmente por Zenon Environmental Inc., son posiblemente los productos de membrana inmersa de mayor éxito para uso en biorreactores de membrana (MBR) jamás fabricados. Sin embargo, aunque las membranas no se rompen, estas membranas ocasionalmente sufren todavía fallos que ocurren cuando el revestimiento de la membrana se pela del soporte trenzado en condiciones operativas severas. Estos fallos de delaminación ocurren particularmente en puntos de alta tensión, donde las membranas entran en bloques de encapsulado de resina. Aunque la fibra no se rompe, la delaminación provoca una ruptura en la capacidad de rechazo de la membrana.

En la patente U. S. Nº 7.807.221, Shinada et al. tratan de proporcionar adhesión incrementada entre un material de membrana y una trenza de soporte aplicando el material de la membrana en dos capas de revestimiento separadas. En la patente U. S. Nº 7.909.177, Lee et al. tratan de incrementar la resistencia al pelado utilizando filamentos en la trenza y añadiendo agentes de estabilización al barniz de la membrana para evitar que se formen poros de marco-huecos grandes cerca de la interfaz de la membrana y la trenza.

El documento WO 2010/148517 se refiere a membranas de fibras huecas reforzadas, a estructuras de refuerzo para membranas de fibras huecas y a métodos de fabricación de de membranas de fibras huecas y estructuras de refuerzo a partir de ellas. El documento EP 2301654 se refiere a una membrana porosa hueca, que es una membrana de micro-filtración o membrana de ultra-filtración y que es adecuada para tratamiento del agua y a un proceso para producir la membrana porosa hueca. El documento WO 2005/118116 se refiere a módulos de membranas sumergidos, a sistemas y al uso de fibra hueca con soporte trenzado.

Introducción

Esta memoria descriptiva describe el uso de una estructura de soporte alternativa para una membrana de filtración en biorreactores de membrana, como se definen en las reivindicaciones 1 y 2. La estructura de soporte comprende filamentos. La estructura de soporte está revestida con una capa de membrana polimérica para producir una membrana soportada. La capa de membrana polimérica no penetra completamente a través de la estructura de soporte. Algunos o todos los filamentos de la estructura de soporte comprenden un polímero que es soluble o hinchable en un disolvente del polímero de la capa de membrana utilizado para producir una solución de polímero de fundición de membrana, llamada alternativamente barniz. La membrana puede utilizarse en cualquier aplicación de filtración que incluye, por ejemplo, filtración de agua potable, filtración terciaria o filtración de licor mixto en un biorreactor de membrana.

La membrana está soportada sobre un soporte trenzado que tiene un primer polímero de soporte y uno o más portadores o hebras que comprenden filamentos que tienen un segundo polímero de soporte. El segundo polímero de soporte es soluble o hinchable en un disolvente de un barniz de membrana. El segundo polímero de soporte tiene con preferencia también una alta afinidad con un polímero de formación de la membrana. Opcionalmente, uno o más portadores o hebras pueden estar constituidos esencialmente totalmente de filamentos que comprenden el segundo polímero de soporte. Los filamentos que comprenden el segundo polímero de soporte pueden ser filamentos bi-componentes del segundo polímero de soporte y o bien el primer polímero de soporte o un tercer polímero de soporte. El soporte no está totalmente incrustado en la capa de polímero de membrana.

La descripción detallada describe, como un ejemplo una membrana de fibras huecas soportada por trenzas. El poliéster (PET) se utiliza para fabricar el soporte trenzado debido a su alta resistencia a la tracción. El difluoruro de polivinilideno (PVDF) se utiliza para la capa de membrana por su excelente resistencia química. La capa de membrana se produjo revistiendo la trenza con revistiendo la trenza con un barniz a base de PVDN en N-metil-2-pirrolidona (NMP). No obstante, PVDF tiene baja adhesión a poliéster y la trenza no está totalmente incrustada en la capa de membrana. Cuando se sustituyen hebras de PET con hebras fabricadas de filamentos que comprenden PDVF, se mejora la resistencia al pelado de la membrana. Más de la mitad del área de la sección transversal de la trenza fue fabricada de PET y de esta manera la membrana retenía suficiente resistencia a la tracción. Sin embargo, sustituyendo tan solo 4 % de las hebras en la trenza con una hebra de filamentos de núcleo-funda de PET/PVDF se obtuvo una membrana no pelable.

Sin tratar de limitarse a ninguna teoría particular, la mejora en la resistencia al pelado parece que se basa en dos mecanismos. Primero, los filamentos de PVDF tiene una alta afinidad con el barniz a base de PVDF, que causa penetración mejorada del barniz en la trenza a lo lado o dentro de la hebra con filamentos que comprenden PVDF. Segundo, los filamentos de PVDF se disuelven parcial o totalmente cuando se exponen a NMP, que amarra el barniz de penetración dentro de la estructura de soporte.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una representación esquemática de una sección transversal de una membrana.

La figura 2 es un dibujo ampliado de una porción de la membrana de la figura 1.

La figura 3 es una vista de la sección transversal a lo largo de un eje longitudinal de una tobera de revestimiento utilizada para producir una membrana de fibras huecas.

La figura 4 es una micrografía de exploración de una sección transversal de parte de una hebra fabricada de filamentos de núcleo - funda de PET-PVDF.

Las figuras 5 a 10 son representaciones esquemáticas de un soporte trenzado, en el que algunas o todas las hebras han sido sustituidas con una o más hebras de filamentos de núcleo - funda de PET-PVDF.

La figura 11 es una micrografía de exploración de una porción de una membrana de fibras huecas revestida sobre una hebra tubular que tiene una hebra de PET y una mezcla de hebras de PET-PVDF.

Descripción detallada

La figura 1 muestra una sección transversal esquemática de una membrana de soporte 10. La membrana 10 tiene una estructura de soporte 12 y una capa de membrana polimérica 14. La capa de membrana 14 incluye una región superior 16 que se encuentra generalmente sobre la parte superior de la estructura de soporte 12. Opcionalmente, la capa de membrana 14 puede tener también una región de penetración 18, que está localizada dentro de la estructura de soporte 12. La región de penetración 18, si está presente, puede extenderse a través de todo el espesor de la estructura de soporte 12, pero se extiende con preferencia a través de una mitad o menos del espesor de la estructura de soporte. La membrana 10 en la figura 1 es una membrana de fibras huecas, que tiene típicamente un diámetro exterior de aproximadamente 3 mm o menos. Otras membranas 10 pueden estar en forma de láminas o tubos, teniendo los tubos típicamente un diámetro de aproximadamente 5 mm o más.

La figura 2 muestra una ampliación de parte de la sección transversal de la membrana 10. La estructura de soporte 12 define una superficie exterior 226 y una superficie interior 227. Ambas superficies 226, 227 son irregulares y fragmentarias con aberturas de poros o pasos a través de la estructura de soporte 12. El soporte 12 puede tener entre aproximadamente 0,1 mm y 0,5 mm de espesor. La región superior 16 de la membrana 10 puede tener entre aproximadamente 50 micras y 230 micras de espesor. En el caso de una membrana de fibras huecas, la superficie interior 227 puede definir un lumen o taladro de la membrana 10, que puede tener un diámetro nominal de entre aproximadamente 0,25 mm y 2,3 mm, y el diámetro exterior de la estructura de soporte 12 puede estar entre aproximadamente 0,6 mm y aproximadamente 2,5 mm.

La estructura de soporte 12 está fabricada de filamentos 229. Opcionalmente, estos filamentos pueden ser reunidos juntos en hebras 230. Las hebras 230 pueden ser reunidas juntas en una lámina o tubo, por ejemplo por medio de trenzado. Cuando se utiliza aquí, el término “trenzado” y términos relacionados incluyen estructuras tricotadas o tejidas y sus términos relacionados. Alternativamente, la estructura de soporte 12 puede estar fabricada de filamentos 226, por ejemplo, directamente en un sustrato no tejido, tal como un sustrato agujeteado, hilado por adhesión o fundido por soplado. En el caso de una membrana de fibras huecas, un tubo trenzado se puede fabricar a partir de aproximadamente 16 a 96 hebras o extremos trenzados de entre aproximadamente 5 y 100 pasadas por pulgada.

Unos espacios, o huecos, están presentes sobre la superficie exterior 226 de la estructura de soporte 12 entre filamentos adyacentes o cruzados 228, o entre hebras 230 si los filamentos 228 están dispuestos en hebras 230. Los huecos pueden tener un área mediana o media que es similar en área a una abertura circular con un diámetro entre aproximadamente 10 micras y 100 micras. El rango se puede ajustar para adaptarse al barniz de la membrana. No obstante, los huecos inferiores a 10 micras de tamaño pueden interferir con el flujo de permeado a través de las membranas. Los huecos mayores de 100 micras de tamaño pueden permitir una penetración excesiva del barniz, que podría resultar en el bloqueo del lumen de la membrana o en que la capa de la membrana 14 sea gruesa. Una capa de la membrana gruesa 14 consume cantidades excesivas de barniz de la membrana y puede causar también flujo reducido. Los huecos grandes tienden, además, a coincidir con el lugar donde existen menos filamentos 228, que puede reducir la adhesión entre la estructura de soporte 12 y la capa de membrana 14.

En la figura 2, la capa de membrana 14 está asimétrica con una piel integral 234 sobre una región de soporte 235. La piel 234 es una capa fina que es densa y tiene poros pequeños que definen el rango de filtración de la membrana 10. El tamaño nominal de los poros puede estar, por ejemplo, entre aproximadamente 10nm y 1 micra de tamaño, con algunos poros más grandes y más pequeños que el tamaño nominal. La región de soporte puede contener macro huecos 236. Capas de membranas y métodos adecuados para la producción de los mismos se describen, por ejemplo, en la Publicación Internacional N° WO 2010/062454 A1, que se incorpora aquí por referencia. También se pueden utilizar otras estructuras de membranas.

La membrana 10 se produce fundiendo uno o más barnices de membrana sobre la estructura de soporte 12. El barniz comprende generalmente un polímero formador de película o un disolvente para el polímero, opcionalmente con otros aditivos, tales como no-disolventes, no disolventes débiles, y aditivos hidrófilos. El polímero formador de película forma la capa de membrana 14, después de que se ha disuelto con el disolvente.

Polímeros formadores de película adecuados incluyen, por ejemplo, polisulfonas, polietersulfona, poliéter éter cetona, cloruro de polivinilo (PVC), dicloruro de polivinilideno (PVDC), cloruro de polivinilo clorado (CPVC), difluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilo (PVF), otros fluoro polímeros o co-polímeros, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, triacetato de celulosa, butirato de celulosa, poliácridonitrilo, poliéter éter cetona sulfonado, polisulfona sulfonada, polietersulfona sulfonada, poliimidaz, poliamidas, polimetil metacrilato, poliestireno, o mezclas o co-polímeros de los anteriores.

Los disolventes utilizados más comúnmente en barnices de membrana incluyen pentano, hexano, ciclohexano, etil acetato, dicloroetano, cloroformo, dimetilformamida (DMF) dimetilacetamida (DMAc), N-metil-2-pirrolidona (NMP), netilpirrolidona (NET), formamida, trietilfosfato (TEP), y-butirolactona, e-caprolactama, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), acetona, piperidina, imidazol, y ácido sulfúrico.

En términos generales, el barniz se introduce en el dispositivo de fundición, tal como una tobera de fundición, cabeza de fundición o cuchilla de fundición, con un caudal de flujo correlacionado con la velocidad de la estructura de soporte con relación al dispositivo de fundición. El caudal de flujo del barniz se selecciona para proporcionar un espesor deseado de la capa de membrana 14.

Por ejemplo, la figura 3 muestra una vista de la sección transversal de una tobera de revestimiento 310 que se puede utilizar para formar una película de membrana polimérica sobre una trenza tubular para producir una membrana de fibra hueca. La tobera 310 comprende un barril interior 312 que tiene un taladro interior 313 a través del cual se avanza el soporte tubular dentro de un taladro axial 314 de una boquilla 315. La boquilla 315 puede estar integral con el barril 312, o puede estar asegurada en un extremo de un barril 312 separado. El taladro 314 proporciona un orificio redondo para ayudar al soporte tubular a adquirir una sección transversa circular antes de que sea revestido con el barniz. El orificio redondo puede tener un diámetro en el rango de aproximadamente 1 % y 10 % menos que el diámetro nominal de la trenza tubular. El barril 312 está insertado en un miembro de barril exterior 320 que tiene una base cilíndrica 325. El barril exterior 320 está provisto con una cámara axial interior 322. El barniz introducido en un orificio 321 de la tobera 310 fluye dentro de la cámara 322 y luego avanza en la dirección en la que la trenza se extiende a través del taladro 314. A medida que la trenza tubular avanza fuera del taladro 314, se reviste con el barniz. La trenza revestida con el barniz se conduce dentro de un baño de coagulación. En el baño de coagulación, el disolvente del barniz es disipado del barniz, por ejemplo por un proceso de separación de fase inducida por no-disolvente (NIPS) o por un proceso de separación de fase inducida térmicamente (TIPS). En el baño de coagulación, el polímero formador de película se convierte en la capa de membrana 14.

En la estructura de soporte 12, algunos de los filamentos 228 comprenden un primer polímero y algunos o todos los filamentos 228 comprenden un segundo polímero. Algunos filamentos 228 pueden ser filamentos bi-componentes, por ejemplo filamentos de núcleo – funda. Alternativamente, los filamentos bi-componentes pueden comprender el segundo polímero y un tercer polímero. En un filamento bi-componentes 228, el segundo polímero debería estar expuesto al menos en parte y con preferencia totalmente en la superficie exterior del filamento 228.

El primer polímero se selecciona primero por sus propiedades mecánicas, tales como resistencia, ductilidad o flexibilidad, o por otras consideraciones, tales como costes. El segundo polímero se selecciona para que sea soluble o hinchable en un disolvente del barniz de la membrana, por ejemplo NMP. El segundo polímero de soporte tiene también con preferencia una alta afinidad con el polímero formador de película del barniz. Opcionalmente, el segundo polímero puede ser el mismo que el polímero formador de película en el barniz de la membrana. El tercer polímero, si existe, puede seleccionarse por sus propiedades mecánicas, por otras consideraciones tales como coste, o por su compatibilidad con el segundo polímero en un filamento bi-componentes.

El primer polímero puede ser, por ejemplo, poliéster (PET) o un co-polímero de poliéster (coPET). Otros primeros polímeros posibles incluyen, por ejemplo, poliolefina, cloruro de polivinilo (PVC), poliamida (PA), polipropileno (PP, polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona, poliacrilonitrilo, celulosa y sus derivados. El segundo polímero puede ser PVDF. Otros segundos polímeros posibles incluyen, por ejemplo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo (PAN) y sus copolímeros, polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona y sus derivados. Los polímeros que se han listado como primeros y segundos polímeros posibles pueden ser adecuados para uso como filamentos homogéneos en combinación con otros filamentos de otro primer polímero.

En una estructura de soporte trenzada 12, los filamentos 228 se agrupan juntos en hebras 230. Los filamentos 228 que comprenden el segundo polímero puede estar previsto como una hebra 230 fabricada totalmente de filamentos bi-componentes que comprenden el segundo polímero como una hebra de filamentos homogéneos del segundo polímero. Alternativamente, los filamentos bi-componentes o de segundo polímero 228 se pueden mezclar con filamentos del primer polímero en una o más hebras 230. No obstante, no está claro en el momento de escribir esta memoria descriptiva si las hebras 230 que contienen una mezcla de filamentos que comprende el segundo polímero y filamentos del primer polímero puede proporcionar tan buena mejora de resistencia al pelado como una hebra 230 fabricada totalmente de filamentos del segundo polímero para el mismo número de filamentos que comprenden el segundo polímero. De acuerdo con ello, actualmente se prefiere que la estructura de soporte 12 tenga una o más hebras 230 en las que el 50 % o más, o todos los filamentos 228 son filamentos que comprenden el segundo polímero.

No obstante, opcionalmente, los filamentos bi-componentes 228 pueden tener la ventaja de reducir la cantidad total del segundo polímero en la estructura de soporte para un área de la superficie dada del segundo polímero. Esto puede ser deseable debido a que el segundo polímero tiene propiedades mecánicas pobres, o por otras razones tales como su coste. Entre 1 y 100 % de los filamentos 228 o hebras 230 pueden ser filamentos o hebras que comprenden el segundo polímero. No obstante, al menos el 50 % del área de la sección transversal del soporte está fabricada del primer polímero. Utilizando fibras bi-componentes, incluso si todos los filamentos 228 comprenden el segundo polímero, el 50 % o más de la estructura de soporte 12 se pueden fabricar del primer polímero.

En ejemplos experimentales, se fabricaron membranas de fibras huecas soportadas por trenzas con algunas o todas las hebras sustituidas con hebras fabricadas de fibras bi-componentes. Se utilizó poliéster (PET) como un primer polímero debido a su alta resistencia a la tracción. En una membrana de referencia, la trenza se fabricó de hebras de filamentos de PET. Se utilizó PVDF para la capa de membrana, seleccionado por su excelente resistencia química. El disolvente primario en el barniz de la membrana era NMP. Aunque se han fabricado membranas comerciales con éxito de esta manera, el PVDF tiene baja adhesión a poliéster y se han producido algunos fallos de pelado o delaminación en la membrana en el campo. Como se describirá con más detalle a continuación, cuando una o más hebras de PET fueron sustituidas con hebras fabricadas de filamentos que comprenden PVDF, se mejora la resistencia al pelado de la membrana. Menos de la mitad del área de la sección transversal de la trenza se fabricó de PVDF y de esta manera la membrana retuvo suficiente resistencia a la tracción. La sustitución de tal solo 4 % de las hebras en la trenza con filamentos de núcleo – funda de PET-PVDF proporcionó una membrana no pelable.

Cada membrana en el experimento fue soportada sobre una trenza tubular fabricada en un patrón de hebra regular (una hebra flotando sobre dos hebras adyacentes) con 24 portadores. La hebra tenía 36-40 pasadas por pulsada. Se fabricaron dos membranas de referencia utilizando hebras de poliéster plano (PET) de 400 a 460 dtex f96. Se utilizaron dos tipos de hebras que difieren en varias dimensiones como se indica en la figura 5. En las membranas experimentales, se fabricaron estructuras de soporte nuevas, en las que una o más de las hebras de poliéster fueron sustituidas sobre la trenzadora con hebras fabricadas de filamentos bi-componentes de núcleo-funda de PET-PVDF. Los filamentos bi-componentes fueron fabricados de PET revestido de PVDF, con un diámetro de núcleo de 21 μm y un diámetro exterior de 26 μm . Las hebras sustituidas eran 467 dtex f72 (hebras de 420 denier fabricadas de 72 filamentos) fabricadas de filamentos bi-componentes. Una sección transversal de parte de la hebra bi-componentes 400 se muestra en la figura 4. En la hebra bi-componentes 400 mostrada, cada uno de los filamentos 406 tenía un

núcleo 404 de PET y una funda 402 de PVDF.

En diferentes experimentos, 1, 2, 6, 12 y 24 de los 24 portadores fueron sustituidos con filamentos bi-componentes, dando tasas de sustitución de 4%, 8%, 25%, 50% y 100%. La máquina trenzadora tenía dos sistemas portadores de rotación contraria. Cuando se sustituyeron dos o más portadores en un sistema de portador individual, los portadores sustituidos fueron espaciados igualmente alrededor del sistema de portadores y se produjo un conjunto de hélices paralelas. Cuando se sustituyeron los portadores 6 y 12, la mitad de los portadores sustituidos fueron colocados sobre cada uno de los sistemas portadores para producir un patrón cruzado entre las hebras bi-componentes y las hebras de PET. Las estructuras de hebras resultantes se muestran esquemáticamente en las figuras 5 a 10. En estas figuras, una hebra negra es una hebra bi-componentes de PET-PVDF sobre el lado delantero de la hebra. Una hebra mostrada con un borde negro es una hebra bi-componentes sobre el lado trasero de la hebra. En los casos, en los que se sustituyeron dos portadores (8% de sustitución) con hebras bi-componentes, las hebras bi-componentes, en un caso ambos portadores sustituidos estaban sobre un sistema portador para producir una disposición de doble hélice paralela, mientras que en el otro caso un portador fue sustituido en cada sistema de portadores para producir una disposición de hélice cruzada (figuras 6 y 7).

Una capa de membrana se fundió sobre muestras de hebras utilizando un barniz basado sobre PVDF en NMP para producir una membrana suelta de ultrafiltración o microfiltración hermética. La capa de membrana no podía pelarse de ninguna de las membranas con hebras modificada con al menos una hebra de filamentos bi-componentes. En particular, no se pudieron realizar ensayos de resistencia al pelado estándar, debido a que la capa de membrana no se podía retirar desde la estructura de soporte utilizando equipo de ensayo estándar.

Se realizó un ensayo de 'arranque' después de encapsular muestras de membrana en un bloque sólido de poliuretano para obtener datos numéricos. La longitud de la membrana en el bloque de resina era 30 mm. Puesto que la adhesión de poliuretano a la membrana es mayor que la adhesión de la capa de membrana a la estructura de soporte, se produce delaminación en el límite entre la capa de membrana y la estructura de soporte cuando se aplica una fuerza suficiente a la membrana. Esto permitió cuantificar la adhesión entre la capa de membrana y la estructura de soporte midiendo la fuerza requerida para tirar de la membrana fuera del bloque de resina. Las propiedades de las membranas se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1: Propiedades de la membrana de filtración compuesta sobre la base de dos soportes trenzados diferentes

	% de hebra de PVDF/PET	0 %	4%	8%	8%	25%	50%	100%
Tipo 1	Permeabilidad de la fibra (gfd/psi)	45	44	n/a	n/a	41	40	32
	Presión por defecto [psi]	31	31	n/a	n/a	33	7	40
	Resistencia al pelado, carga media [N]	0,19	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable
	Resistencia al arrastre, carga media [N]	25	31	n/a	n/a	62	87	93
	% de hebra de PVDF/PET	0%	4%	8%	8%	25%	50%	100%
Tipo 2	Permeabilidad de la fibra (gfd/psi)	36	35	33	34	34	32	29
	Presión por defecto [psi]	18	23	16	12	16	14	6
	Resistencia al pelado, carga media [N]	0,1°	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable	No pelable
	Resistencia al arrastre, carga media [N]	37	44	50	54	81	110	136

Porcentaje de hebra de PVDF/PET mezclado en la hebra total

95 cm fibra individual de extremo muerto que representa permeación en un módulo de filtración ZeeWeed™ 500

6 mm perímetro de contacto

90 mm² área de contacto

Como se indica en la Tabla 1, la resistencia al arrastre se incrementa significativamente precisamente con una hebra de filamentos bi-componentes. La resistencia al arrastre continuó incrementándose con más hebras de filamentos bi-componentes. Las calidades de la membrana permanecieron generalmente inalteradas con tasas de sustitución bajas, pero la permeabilidad comenzó a declinar con tasas de sustitución por encima de 25 %. No obstante, una membrana con 50 % de hebras bi-componentes del patrón del Tipo 1 tenía mejor permeabilidad que una membrana con una hebra de PET del patrón del Tipo 2.

- Sin pretender limitarse a ninguna teoría particular, la mejora en la resistencia al pelado parece basarse en dos mecanismos. Primero, los filamentos de PVDF tienen una alta afinidad con el barniz de PVDF, que cusa penetración mejorada del barniz en la trenza a lo largo de los filamentos de PVDF. Segundo, los filamentos de PVDF se disuelven parcial o totalmente cuando se exponen a NMP que amarra el barniz de penetración en la estructura de soporte. La figura 11 muestra que la capa de membrana 14 de la membrana acabada tiene adhesión limitada a una primera hebra 410, 230a fabricada de filamentos de PET 408, 228a, al mismo tiempo que humedece, rodea o se incrusta en la porción exterior vecina de una segunda hebra 230b, 400 fabricada de filamentos de núcleo-funda de PET-PVDF 406, 228b.
- 5
- 10 Las membranas que se han descrito anteriormente se utilizan en biorreactores de membrana sumergida (MBRs). En MBRS, las membranas son aireadas con frecuencia intensivamente para restregar las membranas y las membranas son montadas con longitud excesiva entre los cabezales de encapsulado para inducir las a oscilar cuando se airean. Esto inhibe la putrefacción, pero provoca también tensión donde los extremos de la membrana están fijados en los cabezales de encapsulado. Es previsible que la resistencia incrementada al pelado reduzca la tasa de fallos de delaminación de módulos de membranas inmersos utilizados en MBRs y en otros entornos operativos severos. Las
- 15 membranas descritas aquí se utilizan en módulos de membranas de ultrafiltración o microfiltración inmersos, accionados por aspiración, tales como los módulos ZeeWeed™ serie 500 fabricados por GE Water and Process Technologies.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Uso de un módulo inmerso en un biorreactor de membrana, comprendiendo el módulo de membrana inmerso membranas de fibras huecas soportadas por trenzas, comprendiendo las membranas una capa de soporte trenzada y una capa de membrana, comprendiendo la capa de membrana PVDF, caracterizado por que la capa de soporte comprende hebras fabricadas de filamentos que comprenden PVDF, en la que la capa de soporte comprende, además, hebras de poliéster.
- 10 2.- Uso de un módulo inmerso en un biorreactor de membrana, comprendiendo el módulo de membrana inmerso membranas de fibras huecas soportadas por trenzas, comprendiendo las membranas una capa de soporte trenzada y una capa de membrana, comprendiendo la capa de membrana PVDF, caracterizado por que la capa de soporte comprende hebras fabricadas de filamentos que comprenden PVDF, en la que los filamentos que comprenden PVDF son filamentos bi-componentes que tienen una funda de PVDF y un núcleo de poliéster.
- 15 3.- Un biorreactor de membrana que comprende un módulo de membrana inmerso, que comprende membranas de fibras huecas soportadas por trenzas, comprendiendo las membranas una capa de soporte trenzada y una capa de membrana, comprendiendo la capa de membrana PVDF, caracterizado por que la capa de soporte comprende hebras fabricadas de filamentos que comprenden PVDF, en la que la capa de soporte comprende, además, hebras de poliéster.
- 20 4.-El biorreactor de membrana de la reivindicación 3, en el que los filamentos que comprenden PVDF están fabricados esencialmente totalmente de PVDF.
- 25 5.- Un biorreactor de membrana, que comprende un módulo de membrana inmerso que comprende membranas de fibras huecas soportadas por trenzas, comprendiendo las membranas una capa de soporte trenzada y una capa de membrana, comprendiendo la capa de membrana PVDF, caracterizado por que la capa de soporte comprende hebras fabricadas de filamentos que comprenden PVDF, en la que los filamentos que comprenden PVDF son filamentos bi-componentes que tienen una funda de PVDF y un núcleo de poliéster.
- 30

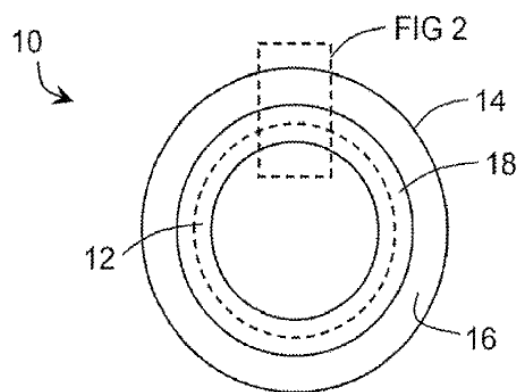


FIGURA 1

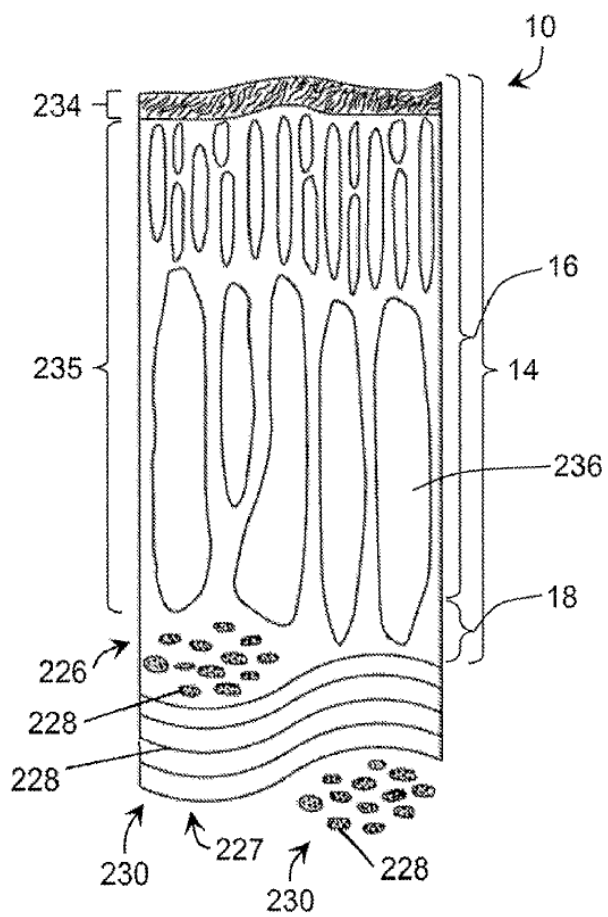


FIGURA 2

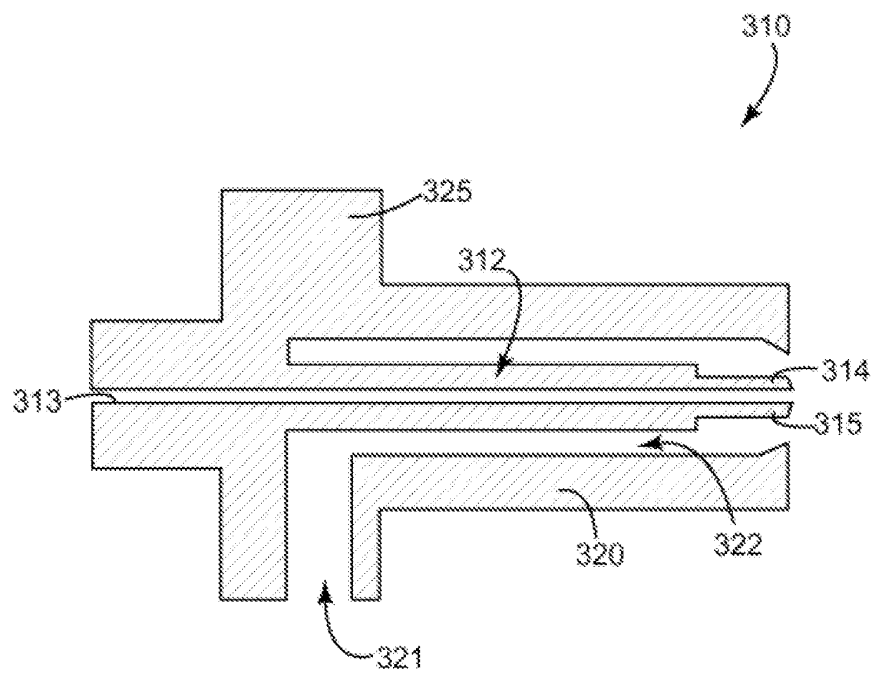


FIGURA 3

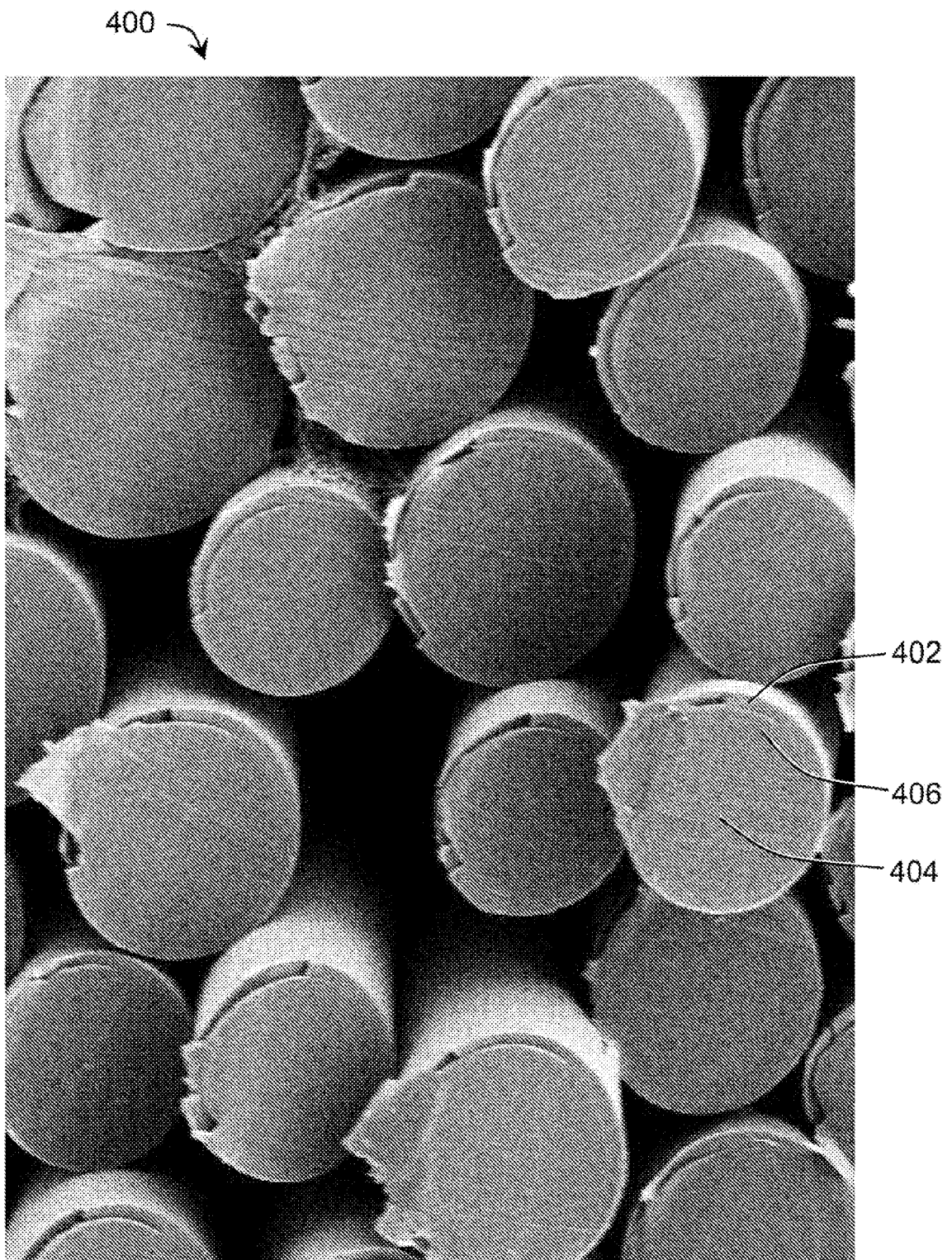


FIGURA 4

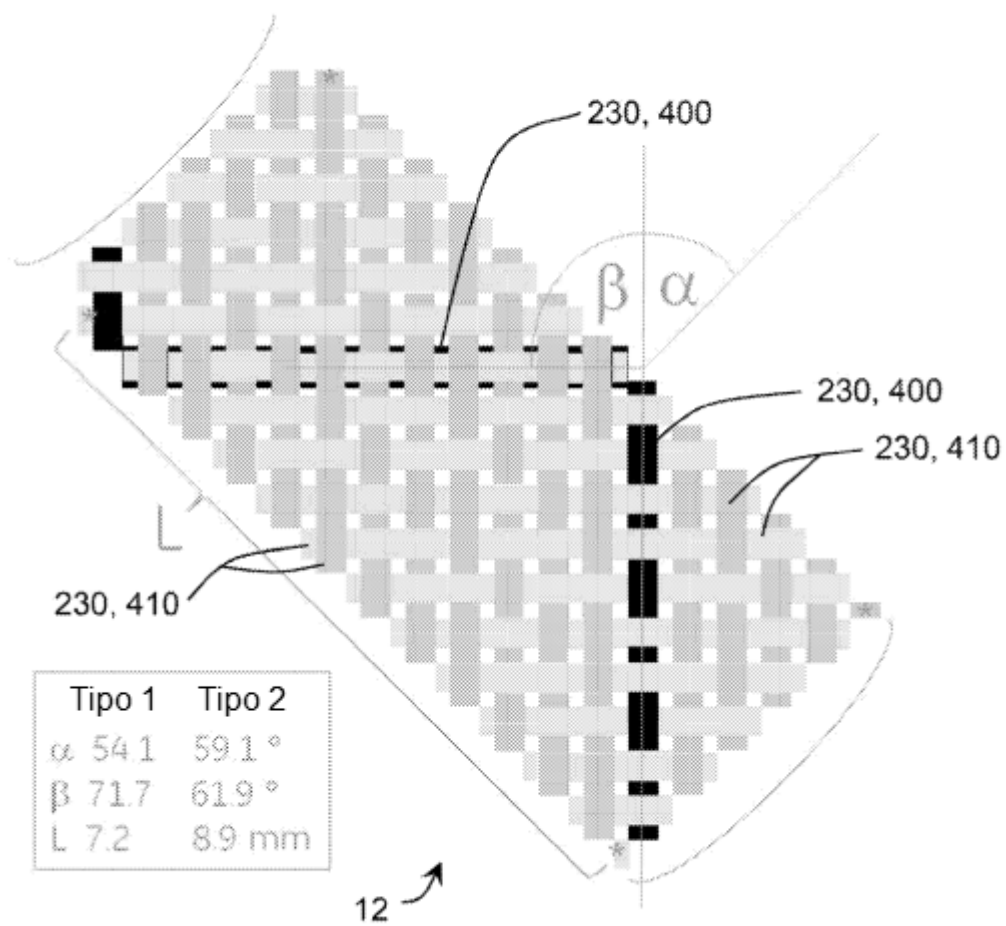
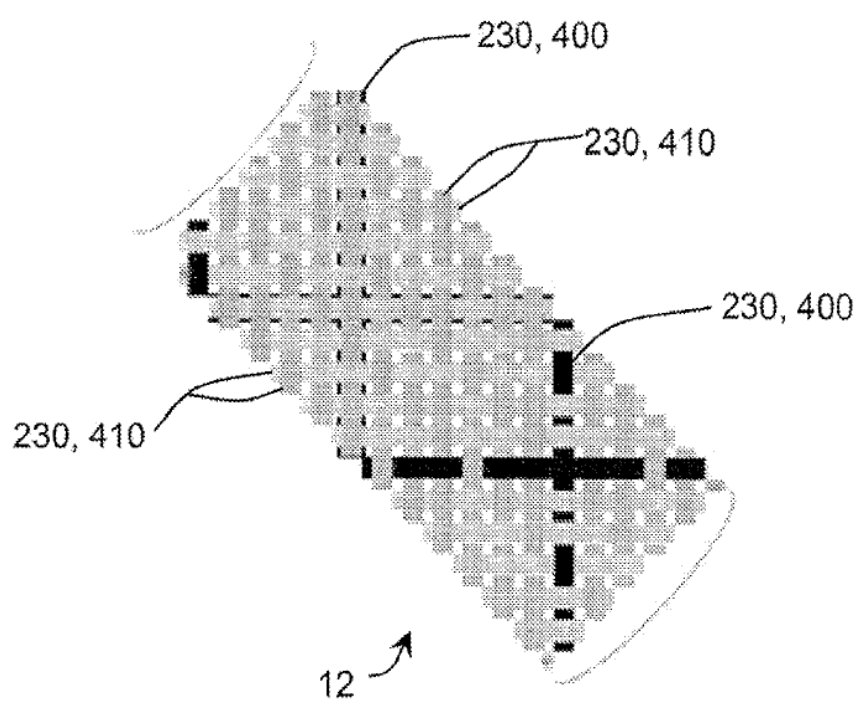
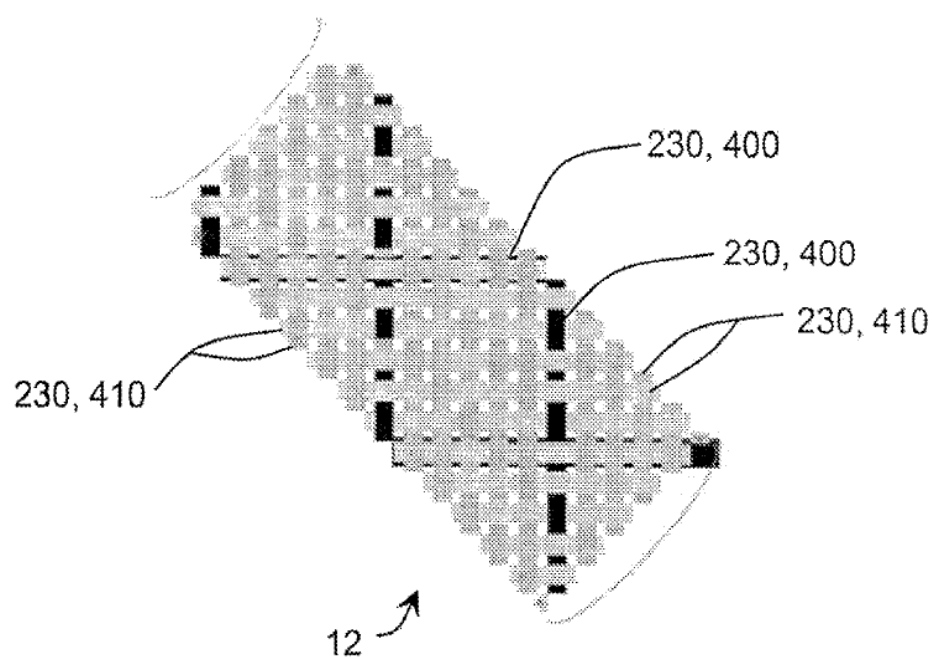


FIGURA 5



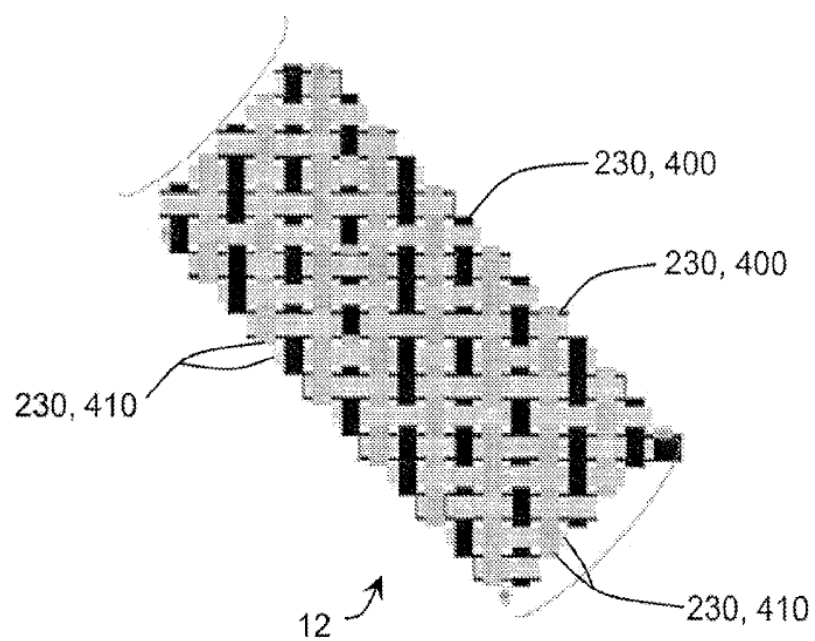


FIGURA 8

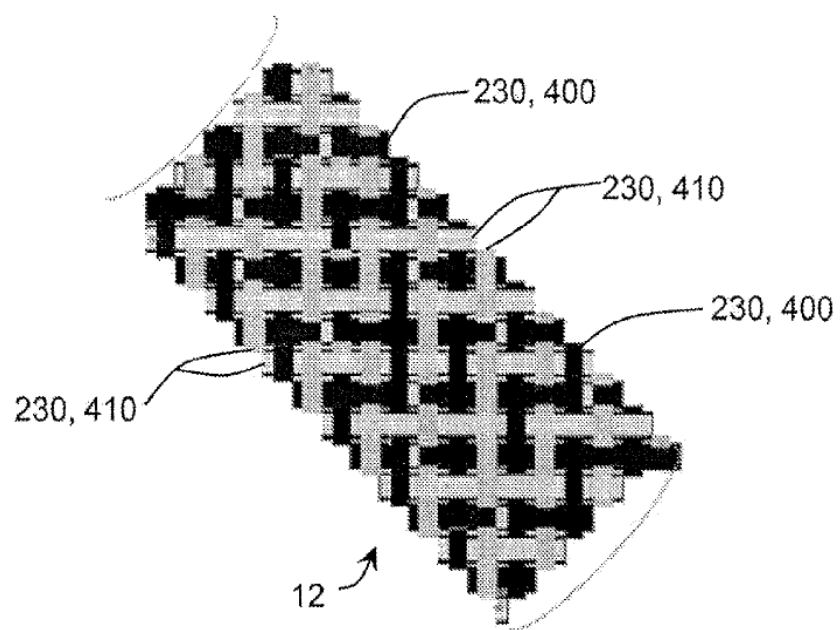


FIGURA 9

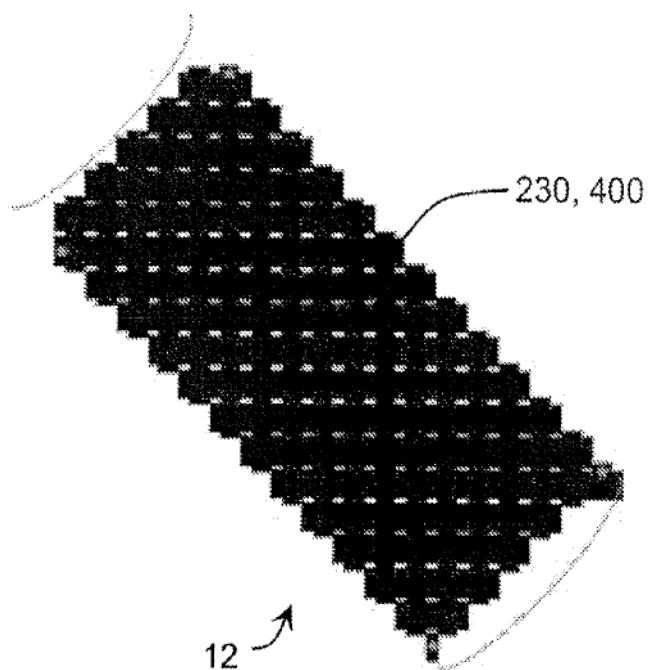


FIGURA 10

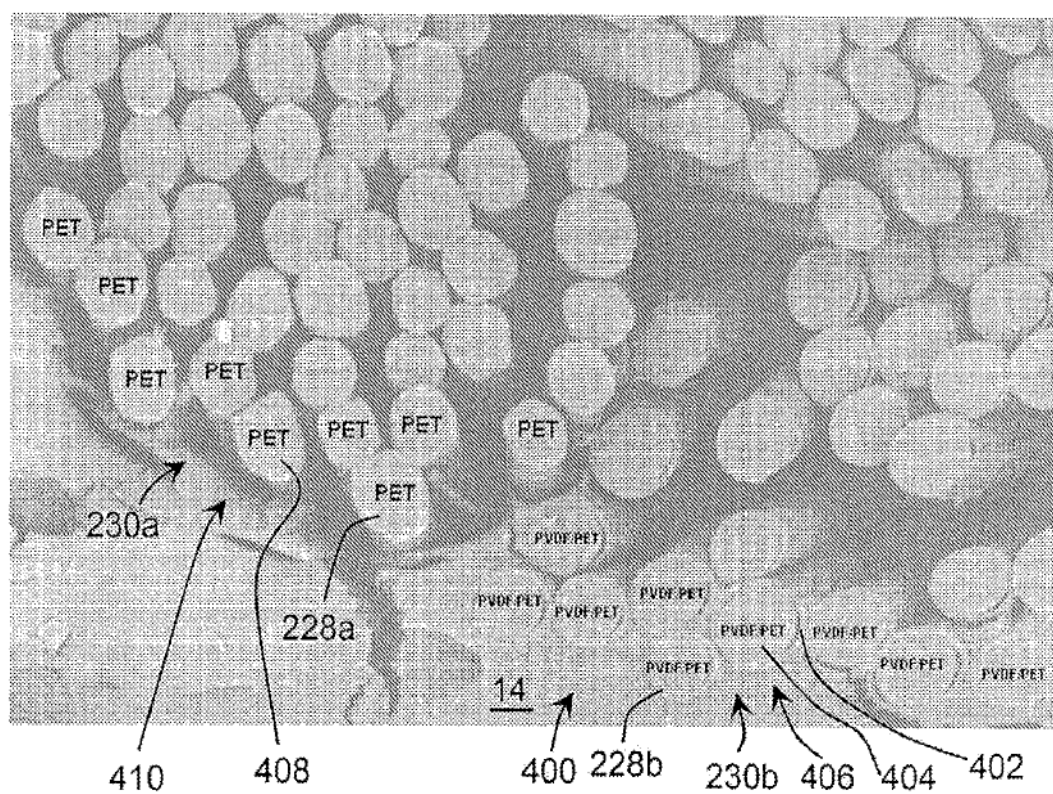


FIGURA 11