

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2020/228328 A1

(43) 国际公布日

2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)

(51) 国际专利分类号:

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号:

PCT/CN2019/127058

(22) 国际申请日:

2019 年 12 月 20 日 (20.12.2019)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201910387809.7

2019 年 5 月 10 日 (10.05.2019) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区

保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(72) 发明人: 彭跃莲(PENG, Yuelian); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 谢松辰(XIE, Songchen); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 李悦(LI, Yue); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区百子湾西里403号楼1011, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: HOLLOW FIBER MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种中空纤维膜及其制备方法和应用

(57) Abstract: A hollow fiber membrane, and a preparation method therefor and an application thereof, relating to the field of membrane separation. A spinning apparatus having a three-hole spinneret is used in the preparation method. The preparation method comprises: providing a membrane casting solution, an inner core solution, and an outer feed solution; respectively making the outer feed solution, the membrane casting solution, and the inner core solution be simultaneously extruded from an outer hole, a middle hole, and an inner hole of the three-hole spinneret so as to form a nascent membrane; and curing the nascent membrane in a gelling bath to form the hollow fiber membrane. The outer feed solution and the inner core solution both are weakly polar non-solvents of a membrane forming material, and have water solubility.

(57) 摘要: 一种中空纤维膜及其制备方法和应用, 属于膜分离领域。该制备方法采用具有三孔喷丝头的纺丝装置, 包括: 提供铸膜液、内芯液和外料液; 使外料液、铸膜液、内芯液分别从三孔喷丝头的外孔、中间孔、内孔中同时挤出, 形成初生态膜; 使初生态膜在凝胶浴中固化, 形成中空纤维膜。其中, 外料液和内芯液均为成膜材料的弱极性非溶剂, 且具有水溶性。



WO 2020/228328 A1

一种中空纤维膜及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及分离膜领域，特别涉及一种中空纤维膜及其制备方法和应用。

背景技术

中空纤维膜作为一种常见的分离膜，被广泛用于膜分离领域，例如其可用于膜蒸馏过程，具有运行压力低、操作温度低、分离效率高等优点。

目前，通常采用复合热致相分离法（c-TIPS）制备中空纤维膜，制备过程中采用具有双孔喷丝头的纺丝装置，其中，铸膜液由双孔喷丝头的外孔中挤出形成初生态膜，内芯液由双孔喷丝头的内孔中挤出并位于初生态膜的中心空腔内，初生态膜进入凝胶浴中固化成中空纤维膜。

然而，发明人发现现有技术中至少存在以下问题：

在进入凝胶浴后，初生态膜中含有的溶剂与凝胶浴（其为非溶剂）快速交换，容易形成双致密皮层和指状大孔，使最终制备的中空纤维膜具有双致密皮层，如此不利于膜通量的提高。

发明内容

鉴于此，本发明提供一种中空纤维膜及其制备方法和应用，可解决上述技术问题。具体而言，包括以下的技术方案：

一种中空纤维膜的制备方法，所述制备方法采用具有三孔喷丝头的纺丝装置；

所述制备方法包括：提供铸膜液、内芯液和外料液；

使所述外料液、所述铸膜液、所述内芯液分别从所述三孔喷丝头的外孔、中间孔、内孔中同时挤出，形成初生态膜；

使所述初生态膜在凝胶浴中固化，形成所述中空纤维膜；

其中，所述外料液和所述内芯液均为成膜材料的弱极性非溶剂，且具有水溶性。

在一种可能的实现方式中，所述铸膜液的温度为 80°C-180°C。

在一种可能的实现方式中，所述外料液和所述内芯液均选自醇溶液、甘油溶液中的至少一种。

在一种可能的实现方式中，所述醇溶液选自聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、二甘醇、乙二醇、乙醇中的至少一种。

在一种可能的实现方式中，所述外料液和/或所述内芯液还包括：用于溶解所述成膜材料的溶剂。

在一种可能的实现方式中，所述外料液、所述铸膜液、所述内芯液由所述三孔喷丝头挤出时的流量均控制在 10-30ml/L。

在一种可能的实现方式中，通过控制所述外料液、所述内芯液、所述凝胶浴中的至少一个的组成和温度，来控制所述中空纤维膜的膜孔结构。

在一种可能的实现方式中，所述外料液和/或所述内芯液的温度为 20°C-120°C；

所述凝胶浴的温度为 20°C-60°C。

另一方面，提供了一种中空纤维膜，所述中空纤维膜由上述的任一种制备方法制备得到。

再一方面，提供了上述的中空纤维膜在膜分离中的应用。

本发明实施例提供的技术方案的有益效果至少包括：

本发明实施例提供的中空纤维膜的制备方法，利用外料液和内芯液与铸膜液一同挤出进行纺丝，其中，铸膜液由三孔喷丝头的中间孔挤出，形成初生态膜主体，外料液由外孔中挤出，以液膜形式形成于初生态膜主体的外表面，内芯液由内孔中挤出，以液膜形式形成于初生态膜主体的内表面，最终形成的初生态膜进入凝胶浴中后，由于外料液和内芯液为成膜材料的弱极性非溶剂，一方面，可以减缓铸膜液中溶剂与非溶剂（即凝胶浴）之间的交换速率，有效避免形成致密皮层，利于提高膜的表面孔隙率；另一方面，由于外料液和内芯液具有水溶性，两者形成的液膜最终溶解入凝胶浴中，不会在中空纤维膜及纺丝装置中残留。可见，利用本发明实施例制备的中空纤维膜，不存在双致密皮层，其内、外表面的表面孔隙率均得以提高，利于提高膜通量。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为实施例一制备的中空纤维膜的断面电镜图；

图 2 为实施例一制备的中空纤维膜的局部断面放大电镜图；

图 3 为实施例一制备的中空纤维膜的内表面电镜图；

图 4 为实施例一制备的中空纤维膜的外表面电镜图；

图 5 为实施例二制备的中空纤维膜的断面电镜图；

图 6 为实施例二制备的中空纤维膜的局部断面放大电镜图；

图 7 为实施例二制备的中空纤维膜的内表面电镜图；

图 8 为实施例二制备的中空纤维膜的外表面电镜图；

图 9 为实施例三制备的中空纤维膜的断面电镜图；

图 10 为实施例三制备的中空纤维膜的内表面电镜图；

图 11 为实施例三制备的中空纤维膜的外表面电镜图；

图 12 为实施例五制备的中空纤维膜的局部断面放大电镜图；

图 13 为实施例五制备的中空纤维膜的内表面电镜图；

图 14 为实施例五制备的中空纤维膜的外表面电镜图。

具体实施方式

为使本发明的技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地详细描述。

需要说明的是，本发明实施例中所涉及的铸膜液指的是能够用于制备中空纤维膜的成膜溶液，其包括：成膜材料、用于溶解成膜材料的溶剂，以及可选的致孔用添加剂。

本发明实施例中所涉及的具有三孔喷丝头的纺丝装置也为本领域所常见的，可以通过市购得到。对于三孔喷丝头来说，其外孔和中间孔均为环形孔，而其内孔可以为圆柱形孔。举例来说，由上海湛信科技发展有限公司销售的三孔喷丝头可应用于本发明。

为了解决现有技术制备的中空纤维膜具有双致密皮层的问题，本发明实施例提供了一种中空纤维膜的制备方法，该制备方法采用具有三孔喷丝头的纺丝

装置。该制备方法包括：提供铸膜液、内芯液和外料液；使外料液、铸膜液、内芯液分别从三孔喷丝头的外孔、中间孔、内孔中同时挤出，形成初生态膜；使初生态膜在凝胶浴中固化，形成中空纤维膜。其中，外料液和内芯液均为成膜材料的弱极性非溶剂，且具有水溶性。

本发明实施例提供的中空纤维膜的制备方法，利用外料液和内芯液与铸膜液一同挤出进行纺丝，其中，铸膜液由三孔喷丝头的中间孔挤出，形成初生态膜主体，外料液由外孔中挤出，以液膜形式形成于初生态膜主体的外表面，内芯液由内孔中挤出，以液膜形式形成于初生态膜主体的内表面，最终形成的初生态膜进入凝胶浴中后，由于外料液和内芯液为成膜材料的弱极性非溶剂，一方面，可以减缓铸膜液中溶剂与非溶剂（即凝胶浴）之间的交换速率，有效避免形成致密皮层，利于提高膜的表面孔隙率；另一方面，由于外料液和内芯液具有水溶性，两者形成的液膜最终溶解入凝胶浴中，不会在中空纤维膜及纺丝装置中残留。可见，利用本发明实施例制备的中空纤维膜，不存在双致密皮层，其内、外表面的表面孔隙率均得以提高（即，中空纤维膜的整体孔隙率得以显著提高），利于提高膜通量。

本发明实施例中，外料液和内芯液相同或者不同，作为一种示例，本发明实施例所适用的外料液和内芯液可以均选自醇溶液、甘油溶液中的至少一种。

举例来说，醇溶液可以选自聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、二甘醇、乙二醇、乙醇中的至少一种。

甘油溶液可以选自甘油和/或甘油的水溶液。

在一种可能的实现方式中，可以采用酸性表面活性剂的溶液或者碱性表面活性剂的溶液作为内芯液和外料液。

进一步地，本发明实施例提供的外料液和/或内芯液还可包括：用于溶解成膜材料的溶剂，即，铸膜液中所包含的溶剂，如此可减缓成膜速度，更利于扩大膜孔径。在该种实现方式中，溶剂在外料液或者内芯液中的质量百分比可以小于或等于 40%，例如可以为 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%等。

通过控制铸膜液的流量可控制中空纤维膜的膜丝粗细和壁厚，通过控制内芯液的流量可控制膜丝的粗细，通过控制外料液的流量可利于形成薄厚均匀的液膜。具体来说，外料液要均匀覆盖在初生态膜的外表面，起到温度调节和相分离过程控制的作用。如外料液流量太低，则不能完全覆盖初生态膜丝，进而无法形成均匀的液膜；如果其流量太高，因为重力作用会对膜丝有较强的向下

拉伸作用，形成的膜孔过大，所以外料液的流量须控制在期望范围内。而内芯液除了调节初生态膜丝的温度和控制相分离过程的作用外，还对膜丝内外径和膜厚度有调节作用。

综上，为了获得期望粗细和壁厚中空纤维膜，本发明实施例中，外料液、铸膜液、内芯液由三孔喷丝头挤出时的流量均控制在 10-30ml/L，例如 10ml/L、15ml/L、20ml/L、25ml/L、30ml/L 等。可以理解的是，三者的流量可以相同，也可以任意两者不同，或者三者全部不同。

通过控制外料液、内芯液、凝胶浴中的至少一个的组成和温度，可以来控制中空纤维膜的膜孔结构。发明人研究发现，为了调节膜孔径，可通过控制外凝胶浴、内芯液和外料液中的至少一个的组成和温度，来控制膜液的相分离过程，这包括铸膜液中的溶剂与凝胶浴、内芯液和外料液的交换速率，以及膜液冷却速率，实现膜液发生热致相分离 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS) 和非溶剂致相分离 (Nonsolvent Induce Phase Separation, NIPS) 的精准控制。

其中，外料液和内芯液的组成决定初生态膜在干程阶段是否发生 NIPS 过程，如果外料液和内芯液是成膜材料（聚合物）的强非溶剂（可理解为强极性的非溶剂），如水，初生态膜只要与外料液和内芯液接触，水就与初生态膜中的溶剂和亲水添加剂发生双向物质交换，膜内、外皮层处的聚合物浓度快速升高并沉淀固化，形成致密皮层。

如果外料液和内芯液是成膜材料的弱极性非溶剂，如醇溶液，初生态膜与外料液和内芯液接触后，尽管也发生了双向物质交换，但聚合物不会固化，不会形成致密皮层，从而在干程阶段抑制了 NIPS 过程，有利于 TIPS 过程的发生，形成多孔表面和双连续断面结构的中空纤维膜。

外料液和内芯液的温度影响初生态膜在干程阶段的温度，如果外料液温度和内芯液温度较低，它们的冷却作用较明显，可能提前发生了 TIPS 过程；如果外料液温度和内芯液温度较高，或更接近于初生态膜的温度，则初生态膜进入凝胶浴后首先发生 TIPS 过程，随后发生 NIPS 过程。

本发明实施例中，为了获得孔径适当的中空纤维膜，例如微滤膜，可以使外料液和/或内芯液的温度为 20°C-120°C，例如 20°C、40°C、60°C、80°C、100°C、120°C 等（其中，外料液温度与内芯液温度可以相同，也可以不同）。可以使凝胶浴的温度为 20°C-60°C，例如 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C 等。

上述提及，铸膜液包括：成膜材料、用于溶解成膜材料的溶剂，以及可选

的致孔用添加剂。可以理解的是，所有适用于制备中空纤维膜的铸膜液均适用于本发明，以下就各组分分别举例说明：

对于成膜材料，其可以包括但不限于：聚偏氟乙烯聚合物、聚砜、聚醚砜、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚丙烯腈、醋酸纤维素等。

对于溶剂，其可以包括但不限于：磷酸三乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

对于添加剂，其可以包括但不限于：二甘醇、乙二醇、甘油、不同分子量的聚乙二醇、无机盐（如 LiCl）、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

其中，铸膜液中，成膜材料、溶剂以及添加剂在铸膜液中的质量百分比分别可以为：13-35%、40-85%、2-25%。

可以使上述各组分在 80-180°C 下搅拌均匀，以获得成分均一的铸膜液，并且，在拉丝过程中，使铸膜液的温度保持 80°C-180°C，例如 80°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C 等，如此，可确保铸膜液发生热致相分离。

本发明实施例中，凝胶浴可以包括但不限于：水、或者，磷酸三乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮中至少一个与水的混合物。

对于利用纺丝装置制备中空纤维膜的操作过程，本发明实施例在此不再具体阐述。需要说明的是，对于从凝胶浴中取出的中空纤维膜来说，其可以放入水中浸泡，以去除残留的溶剂和添加剂，进一步地，还可以再用乙醇对其浸泡，进一步去除残留的溶剂和添加剂，随后晾干，即可得到期望的成品膜。

作为优化方案，在初生态膜进入凝胶浴之前，可以使其通过一定的气隙高度（干程），例如其高度可小于 10cm，如此设置，膜丝直接与空气接触，因为自身的重力作用，对膜有拉伸作用，利于获得更大的孔径。

作为优化方案，在初生态膜由三孔喷丝头中挤出时，可通过自身的重力或通过调节绕丝速度产生拉力进入凝胶浴，为了便于膜拉伸，使其孔径扩大，可以使绕丝速度为 20-60m/min，例如 20m/min、40m/min、60m/min 等。

另一方面，本发明实施例还提供了一种中空纤维膜，该中空纤维膜由上述的任一种制备方法制备得到。

本发明实施例提供的中空纤维膜，相比现有技术，不存在双致密皮层，其

内、外表面均可形成期望孔径的大孔，获得更高的孔隙率，对于提高膜通量具有重要的意义。

作为一种示例，本发明实施例制备的中空纤维膜为微滤膜。

再一方面，本发明实施例还提供了上述中空纤维膜在膜分离中的应用。举例来说，上述的膜分离包括但不限于：膜蒸馏、超滤、微滤等。

以下通过具体实施例来进一步描述本发明：

实施例一

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为甘油的水溶液（甘油的质量百分比为 20%）。铸膜液包括：聚偏氟乙烯聚合物、磷酸三乙酯溶剂，聚乙二醇 200 添加剂，这三种物质按照质量百分比 30%、50%、20% 在 150°C 下混合均匀。内芯液为聚乙二醇 200。凝胶浴为水。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备，使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出，同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出，外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中，铸膜液的流量为 18ml/min，内芯液的流量为 18ml/min、外料液的流量为 20ml/min。铸膜液的温度为 150°C，内芯液的温度为 120°C，外料液的温度为 120°C。

形成的初生态膜经过 5cm 的气隙高度后，依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 20°C 的凝胶浴固化成膜，随后收集，绕丝速度为 20m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中，除去残余的溶剂和添加剂，时间均为 1 小时，然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜进行了电镜扫描，其相关的 SEM 电镜图分别如附图 1 至附图 4 所示。由附图 1 至附图 4 可知，本实施例制备的中空纤维膜的内、外表面均形成了期望的大孔结构，避免了双致密皮层的形成。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试，测试结果如下所示：该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 0.221 μm 和 0.234 μm ，膜孔隙率为 65%，这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜，并

且，基于其物理参数可知，其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试，当冷热侧液体分别为 20℃和 70℃的纯水时，其膜通量为 $20\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，与现有技术基本不存在膜通量相比，本实施例提供的中空纤维膜在膜通量提高方面的意义是十分重大的。

实施例二

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为聚乙二醇 600。铸膜液包括：聚偏氟乙烯聚合物、磷酸三乙酯与 N,N-二甲基乙酰胺（质量百分比为 10%）的混合溶剂，甘油添加剂，这三种物质按照质量百分比 30%、50%、20%在 180℃下混合均匀。内芯液为聚乙二醇 400。凝胶浴为水与 N,N-二甲基乙酰胺（10%，质量百分比）的混合溶液。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备，使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出，同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出，外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中，铸膜液的流量为 18ml/min，内芯液的流量为 18ml/min、外料液的流量为 20ml/min。铸膜液的温度为 180℃，内芯液的温度为 120℃，外料液的温度为 120℃。

形成的初生态膜经过 1cm 的气隙高度后，依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 20℃的凝胶浴固化成膜，随后收集，绕丝速度为 25m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中，除去残余的溶剂和添加剂，时间均为 1 小时，然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜进行了电镜扫描，其相关的 SEM 电镜图分别如附图 5 至附图 8 所示。由附图 5 至附图 8 可知，本实施例制备的中空纤维膜的内、外表面均形成了期望的大孔结构，避免了双致密皮层的形成。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试，测试结果如下所示：该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 $0.278\mu\text{m}$ 和 $0.307\mu\text{m}$ ，膜孔隙率为 68%，这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜，并且，基于其物理参数可知，其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试，当冷热

侧液体分别为 20°C 和 70°C 的纯水时，其膜通量为 $25\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，与现有技术基本不存在膜通量相比，本实施例提供的中空纤维膜在膜通量提高方面的意义是十分重大的。

实施例三

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为乙醇。铸膜液包括：聚砜聚合物、N,N-二甲基乙酰胺溶剂，甘油添加剂，这三种物质按照质量百分比 20%、68%、12% 在 120°C 下混合均匀。内芯液为聚乙二醇 200。凝胶浴为水与 N,N-二甲基乙酰胺（质量百分比为 10%）的混合溶液。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备，使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出，同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出，外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中，铸膜液的流量为 13ml/min，内芯液的流量为 15ml/min、外料液的流量为 14ml/min。铸膜液的温度为 120°C，内芯液的温度为 40°C，外料液的温度为 80°C。

形成的初生态膜经过 10cm 的气隙高度后，依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 30°C 的凝胶浴固化成膜，随后收集，绕丝速度为 45m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中，除去残余的溶剂和添加剂，时间均为 1 小时，然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜进行了电镜扫描，其相关的 SEM 电镜图分别如附图 9 至附图 11 所示。由附图 9 至附图 11 可知，本实施例制备的中空纤维膜的内、外表面均形成了期望的大孔结构，避免了双致密皮层的形成。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试，测试结果如下所示：该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 $0.226\mu\text{m}$ 和 $0.299\mu\text{m}$ ，膜孔隙率为 65%，这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜，并且，基于其物理参数可知，其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试，当冷热侧液体分别为 20°C 和 70°C 的纯水时，其膜通量为 $40\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，与现有技术基本不存在膜通量相比，本实施例提供的中空纤维膜在膜通量提高方面的意义是十分重大的。

分重大的。

实施例四

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为乙二醇。铸膜液包括：聚砜聚合物、N,N-二甲基甲酰胺溶剂，聚乙二醇 200 添加剂，这三种物质按照质量百分比 15%、60%、25% 在 120°C 下混合均匀。内芯液为甘油。凝胶浴为水与 N,N-二甲基乙酰胺（10%，质量百分比）的混合溶液。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备，使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出，同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出，外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中，铸膜液的流量为 13ml/min，内芯液的流量为 15ml/min、外料液的流量为 14ml/min。铸膜液的温度为 120°C，内芯液的温度为 40°C，外料液的温度为 80°C。

形成的初生态膜经过 10cm 的气隙高度后，依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 30°C 的凝胶浴固化成膜，随后收集，绕丝速度为 45m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中，除去残余的溶剂和添加剂，时间均为 1 小时，然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试，测试结果如下所示：该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 0.315 μm 和 0.401 μm ，膜孔隙率为 71%，这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜，并且，基于其物理参数可知，其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试，当冷热侧液体分别为 20°C 和 70°C 的纯水时，其膜通量为 50kg.m⁻².h⁻¹，与现有技术基本不存在膜通量相比，本实施例提供的中空纤维膜在膜通量提高方面的意义是十分重大的。

实施例五

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为二甘醇。铸膜液包括：聚偏氟乙烯聚合物、二甲基亚砜溶剂，聚

乙二醇 800 添加剂, 这三种物质按照质量百分比 13%、79%、6% 在 80°C 下混合均匀。内芯液为聚乙二醇 800。凝胶浴为水与 N,N-二甲基乙酰胺 (质量百分比为 10%) 的混合溶液。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备, 使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出, 同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出, 外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中, 铸膜液的流量为 13ml/min, 内芯液的流量为 15ml/min、外料液的流量为 14ml/min。铸膜液的温度为 80°C, 内芯液的温度为 120°C, 外料液的温度为 100°C。

形成的初生态膜经过 0cm 的气隙高度后, 依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 60°C 的凝胶浴固化成膜, 随后收集, 绕丝速度为 23m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中, 除去残余的溶剂和添加剂, 时间均为 1 小时, 然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜进行了电镜扫描, 其相关的 SEM 电镜图分别如附图 12 至附图 14 所示。由附图 12 至附图 14 可知, 本实施例制备的中空纤维膜的内、外表面均形成了期望的大孔结构, 避免了双致密皮层的形成。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试, 测试结果如下所示: 该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 0.320 μm 和 0.335 μm , 膜孔隙率为 78%, 这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜, 并且, 基于其物理参数可知, 其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试, 当冷热侧液体分别为 20°C 和 70°C 的纯水时, 其膜通量为 80kg.m⁻².h⁻¹, 与现有技术较低的膜通量 (例如, 一般为 20kg.m⁻².h⁻¹ 左右) 相比, 本实施例提供的中空纤维膜在膜通量上有大幅提高。

实施例六

(1) 配制外料液、铸膜液、内芯液

外料液为二甘醇。铸膜液包括: 聚偏氟乙烯聚合物、磷酸三乙酯与 N-甲基吡咯烷酮 (质量百分比为 10%) 的混合溶剂, 聚乙二醇 800 添加剂, 这三种物质按照质量百分比 13%、79%、6% 在 100°C 下混合均匀。内芯液为聚乙二醇 800。

凝胶浴为水。

(2) 中空纤维膜的制备

采用具有三孔喷丝头的纺丝装置进行中空纤维膜的制备，使铸膜液从三孔喷丝头中间孔流出，同时内芯液从三孔喷丝头的内孔流出，外料液从三孔喷丝头的外孔流出。其中，铸膜液的流量为 15ml/min，内芯液的流量为 18ml/min、外料液的流量为 15ml/min。铸膜液的温度为 80℃，内芯液的温度为 120℃，外料液的温度为 100℃。

形成的初生态膜经过 0cm 的气隙高度后，依靠膜丝垂直向下的绕丝速度进入 60℃的凝胶浴固化成膜，随后收集，绕丝速度为 25m/min。

(3) 对中空纤维膜进行后处理

将收集的中空纤维膜的膜丝分别浸泡在不同浓度梯度的乙醇中，除去残余的溶剂和添加剂，时间均为 1 小时，然后自然晾干。

对本实施例制备得到的中空纤维膜的相关物理参数进行了测试，测试结果如下所示：该中空纤维膜的平均孔径和最大孔径分别为 0.379 μm 和 0.417 μm ，膜孔隙率为 80%，这表明本实施例制备的中空纤维膜是一种典型的微滤膜，并且，基于其物理参数可知，其可用于膜蒸馏。

利用本实施例提供的中空纤维膜进行直接接触式膜蒸馏性能测试，当冷热侧液体分别为 20℃和 70℃的纯水时，其膜通量为 90kg.m⁻².h⁻¹，与现有技术较低的膜通量（例如，一般为 20kg.m⁻².h⁻¹ 左右）相比，本实施例提供的中空纤维膜在膜通量上有大幅提高。

以上所述仅是为了便于本领域的技术人员理解本发明的技术方案，并不用以限制本发明。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种中空纤维膜的制备方法，其特征在于，所述制备方法采用具有三孔喷丝头的纺丝装置；

所述制备方法包括：提供铸膜液、内芯液和外料液；

使所述外料液、所述铸膜液、所述内芯液分别从所述三孔喷丝头的外孔、中间孔、内孔中同时挤出，形成初生态膜；

使所述初生态膜在凝胶浴中固化，形成所述中空纤维膜；

其中，所述外料液和所述内芯液均为成膜材料的弱极性非溶剂，且具有水溶性。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述铸膜液的温度为 80°C-180°C。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述外料液和所述内芯液均选自醇溶液、甘油溶液中的至少一种。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述醇溶液选自聚乙二醇 200、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、聚乙二醇 800、二甘醇、乙二醇、乙醇中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述外料液和/或所述内芯液还包括：用于溶解所述成膜材料的溶剂。

6、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述外料液、所述铸膜液、所述内芯液由所述三孔喷丝头挤出时的流量均控制在 10-30ml/L。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的制备方法，其特征在于，通过控制所述外料液、所述内芯液、所述凝胶浴中的至少一个的组成和温度，来控制所述中空纤维膜的膜孔结构。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述外料液和/或所述内芯液的温度为 20°C-120°C；

所述凝胶浴的温度为 20°C-60°C。

9、一种中空纤维膜，其特征在于，所述中空纤维膜由权利要求 1-8 任一项所述的制备方法制备得到。

10、权利要求 9 所述的中空纤维膜在膜分离中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/127058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/08(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 中空纤维膜, 三孔, 聚乙二醇, 乙醇, 二甘醇, hollow fiber membrane, three, polyethylene glycol, ethanol, diglycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110215850 (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 September 2019 (2019-09-10) claims 1-10	1-10
X	CN 108993173 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 14 December 2018 (2018-12-14) description, paragraphs [0010], [0012], [0019], [0021] and [0057]	1-10
X	CN 105934271 A (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY et al.) 07 September 2016 (2016-09-07) claim 27, and figure 1	1-10
A	CN 106474942 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 08 March 2017 (2017-03-08) entire document	1-10
A	WO 9946034 A1 (MITSUBISHI RAYON CO. et al.) 16 September 1999 (1999-09-16) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 March 2020

Date of mailing of the international search report

18 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/127058

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108993173	A	14 December 2018	None			
CN	105934271	A	07 September 2016	US	2016303522	A1	20 October 2016
				US	10525423	B2	07 January 2020
				WO	2014168584	A1	16 October 2014
				SG	10201708317	A1	29 November 2017
				SG	11201506762	A1	29 September 2015
CN	106474942	A	08 March 2017	CN	106474942	B	19 April 2019
WO	9946034	A1	16 September 1999	JP	H11253768	A	21 September 1999
				EP	1063004	A4	27 February 2002
				TW	406030	B	21 September 2000
				EP	1063004	A1	27 December 2000

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/127058

A. 主题的分类

B01D 69/08 (2006.01) i; B01D 67/00 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 中空纤维膜, 三孔, 聚乙二醇, 乙醇, 二甘醇, hollow fiber membrane, three, polyethylene glycol, ethanol, diglycol

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110215850 (北京工业大学) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 权利要求1-10	1-10
X	CN 108993173 A (中南大学) 2018年 12月 14日 (2018 - 12 - 14) 说明书第[0010]、[0012]、[0019]、[0021]、[0057]段	1-10
X	CN 105934271 A (南洋理工大学 等) 2016年 9月 7日 (2016 - 09 - 07) 权利要求27, 图1	1-10
A	CN 106474942 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 全文	1-10
A	WO 9946034 A1 (MITSUBISHI RAYON CO等) 1999年 9月 16日 (1999 - 09 - 16) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 3月 5日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王卫刚

电话号码 62084791

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/127058

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108993173	A	2018年 12月 14日	无			
CN	105934271	A	2016年 9月 7日	US	2016303522	A1	2016年 10月 20日
				US	10525423	B2	2020年 1月 7日
				WO	2014168584	A1	2014年 10月 16日
				SG	10201708317	A1	2017年 11月 29日
				SG	11201506762	A1	2015年 9月 29日
CN	106474942	A	2017年 3月 8日	CN	106474942	B	2019年 4月 19日
WO	9946034	A1	1999年 9月 16日	JP	H11253768	A	1999年 9月 21日
				EP	1063004	A4	2002年 2月 27日
				TW	406030	B	2000年 9月 21日
				EP	1063004	A1	2000年 12月 27日