



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103785303 B

(45)授权公告日 2016.11.30

(21)申请号 201210434202.8

B01D 69/08(2006.01)

(22)申请日 2012.11.02

B01D 67/00(2006.01)

G02F 1/44(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103785303 A

(56)对比文件

US 4708799 A,1987.11.24,

CN 102755840 A,2012.10.31,

CN 102417210 A,2012.04.18,

杨振生.“热致相分离法ipp中空纤维微孔膜及其形态结构研究”.《中国优秀博士学位论文全文数据库(博士) 工程科技I辑》.2006,

Jae-Jin Kim et al..“Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes”.《Journal of Membrane Science》.1995,

审查员 窦雅玲

(43)申请公布日 2014.05.14

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

(72)发明人 张新妙 奚振宇 杨永强

(74)专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务所(普通合伙) 11392

代理人 符彦慈 杨静

(51)Int.Cl.

B01D 71/26(2006.01)

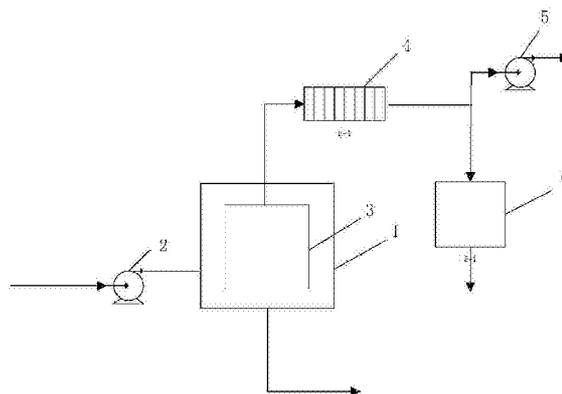
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法及其应用

(57)摘要

一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法及其应用,属于材料科学领域。方法包括如下步骤:1)在纺丝釜中加入聚丙烯树脂和稀释剂,加热至175~200℃,并搅拌0.5~3小时,得到铸膜液;2)将铸膜液输送至喷丝头,同时将内凝固介质引入,形成中空纤维,3)中空纤维膜经过外凝固介质冷却固化,并进行牵伸后收卷,牵伸比为5~20,4)放入萃取剂中萃取;5)取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后,得到本发明的聚丙烯中空纤维疏水膜。将聚丙烯中空纤维疏水膜用于石化企业采用外压式真空膜蒸馏进行反渗透浓水处理,膜蒸馏通量大,脱盐率和污水回收率高,解决了现有技术聚丙烯中空纤维疏水膜膜蒸馏通量低以及反渗透浓水的处理和回用问题。



1. 一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,包括以下步骤:

1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,加热至175~200℃,并在通氮气条件下搅拌0.5~3小时,停止搅拌后,将温度维持在175~200℃,静置脱泡0.5~2小时,得到铸膜液;其中:

所述聚丙烯树脂的质量百分比为10~33%,所述稀释剂的质量百分比为60~90%,所述添加剂添加量为聚丙烯树脂质量的0.1~1%;所述聚丙烯树脂的熔融指数为0.1~20g/10min;所述添加剂为聚丙烯成核剂;所述聚丙烯成核剂为己二酸、苯甲酸、TMB-1或WBG;

2) 采用齿轮计量泵将所述铸膜液输送至温度为140~180℃喷丝头,同时将温度为30~90℃的内凝固介质引入到喷丝头中,形成中空纤维膜;

3) 将所述中空纤维膜经过温度为10~80℃的外凝固介质冷却固化,同时对所述中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为5~20,然后收卷;

4) 将收卷后的中空纤维膜放入萃取剂中萃取,萃取时间为3~48小时;

5) 取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂,得到聚丙烯中空纤维疏水膜。

2. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述聚丙烯树脂的质量百分比为18~33%,所述稀释剂的质量百分比为67~82%。

3. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述聚丙烯树脂的熔融指数为2~5g/10min。

4. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述内凝固介质为植物油、邻苯二甲酸酯或植物油与邻苯二甲酸酯的混合物。

5. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述外凝固介质为植物油、一种邻苯二甲酸酯或植物油与邻苯二甲酸酯的混合物。

6. 如权利要求4或5所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述植物油为花生油、蓖麻油或大豆油;所述邻苯二甲酸酯为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二庚酯或邻苯二甲酸二辛酯。

7. 如权利要求4或5所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述植物油与邻苯二甲酸酯的混合物中,所述邻苯二甲酸酯的质量百分比为10~90%。

8. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,步骤3)中所述牵伸比为7~17。

9. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述萃取剂为酮、醇或者烷烃。

10. 如权利要求9所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,其特征在于,所述酮为丙酮;所述醇为甲醇、乙醇或异丙醇,所述烷烃为正己烷或环己烷。

11. 如权利要求1所述的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法制得的聚丙烯中空纤维疏水膜,其特征在于,所述膜的孔径为0.10~0.28 $\mu\text{m}$ ,孔隙率52~80%,接触角133~142°,拉伸强度3.9~5.8MPa。

12. 使用如权利要求11所述的聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法,包括以下步骤:

1) 将所述聚丙烯中空纤维疏水膜组件(3)放入真空膜蒸馏系统中的加热水箱(1);

2) 所述浓水通过进料泵(2)泵入加热水箱(1)中,加热到65℃~80℃;

3)采用真空泵(5)对聚丙烯中空纤维疏水膜组件(3)的膜孔内抽真空形成负压,所述浓水中的气体、水蒸汽透过聚丙烯中空纤维疏水膜组件(3)的膜孔在真空侧经冷凝器(4)冷凝形成产水,并进入产水箱(6);

所述的真空膜蒸馏系统采用外压式操作;所述真空膜蒸馏系统的操作条件为:浓水pH7~8;浓水温度65℃~80℃;真空侧真空度-0.085~-0.095MPa。

13.如权利要求12所述的使用聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法,其特征在于,所述聚丙烯中空纤维疏水膜组件(3)的膜孔径范围为0.10~0.28μm。

14.如权利要求12所述的使用聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法,其特征在于,所述真空膜蒸馏系统的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度68~72℃;真空侧真空度-0.085~-0.095MPa。

15.如权利要求12所述的使用聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法,其特征在于,所述加热方式为废蒸汽加热,电加热,工业废热加热中的一种或者其组合。

16.如权利要求12所述的使用聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法,其特征在于,所述膜蒸馏系统加热水箱(1)定期排放浓缩后的膜蒸馏浓水。

## 一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料科学领域,涉及一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备及应用方法,更具体地涉及一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备及应用方法。

### 背景技术

[0002] 某石化企业的高盐、高有机物废水,经双膜工艺处理回用后剩余的反渗透浓水,主要水质特征为:浓水温度为55~65℃;浓水电导25000~35000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,pH 7~8,色度20~50倍,TOC 100~200 mg/L, $\text{NO}_3^-$  10000~20000 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$  7000~15000 mg/L, $\text{Cl}^-$  300~500 mg/L,总铁含量1~5 mg/L。目前,该股浓水由于没有找到经济有效的方法进行处理回用而直接排放,膜蒸馏技术近年来在反渗透浓水处理回用领域备受关注。膜蒸馏是采用疏水微孔膜以膜两侧蒸汽压力差为传质驱动力的膜分离过程。在膜蒸馏技术的应用中,膜材料则是膜技术发展和应用的基础和核心,目前膜蒸馏用的膜材料主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯(PP)和聚偏氟乙烯(PVDF),其中聚四氟乙烯疏水膜多为平板膜,中空纤维疏水膜材料主要为聚丙烯(PP)和聚偏氟乙烯(PVDF)材料。聚丙烯(PP)作为一种聚烯烃材料,产量大,价格便宜,并且具有良好的耐酸、碱和盐溶液性能以及化学稳定性,因此成为应用得最多的聚烯烃膜材料之一。

[0003] 现今广泛使用的聚丙烯中空纤维膜是拉伸法制备的,此方法虽然在内外皮层上容易致孔,但是存在孔隙率低,孔径分布宽,通量低等问题,难以满足大规模应用的要求。水作为一种价格低廉,环保无毒的液体,通常在相转化法制膜过程中用作外凝固介质和内凝固介质,而用于TIPS法制备聚丙烯分离膜容易产生致密的皮层,使得微孔膜渗透阻力相应较高,不利于膜的推广应用。现有技术中采用TIPS和单向或者双向拉伸法结合,制备聚烯烃微孔电池隔膜,虽然可以破坏皮层结构,但是需要先制备片材再进行拉伸,工艺复杂,对设备要求高。

[0004] 中国专利CN101862601公开了一种聚丙烯中空纤维微孔膜及其制备方法,该方法采用聚丙烯为原料,邻苯二甲酸二丁酯、脂肪胺、硬脂酸钙、植物油、异丙氨醇、甲基苯丙酯、或二苯醚为稀释剂,聚乙二醇、甲基苯酚、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、异山梨糖醇或双硫醚为添加剂,内、外凝胶介质为氮气、水或为含20~100wt%稀释剂溶液,通过溶液制备、加温纺丝、冷却、萃取系列步骤制备聚丙烯中空纤维微孔膜,该方法中采用的外凝胶介质易造成中空纤维微孔膜外表面致密,或内表面孔隙率低等问题。

[0005] 中国专利CN102228804A公开了一种疏水聚丙烯微孔膜及其制备方法,该方法采用刮膜法,制备效率低,中国专利CN102284404A公开了一种用于膜蒸馏的管式膜,直径达到10~20mm,远大于中空纤维膜,平板膜和管式膜用于膜蒸馏组件会造成组件装填密度低,分离效率较低,占地面积大。

[0006] 中国专利CN102172478A公开了一种疏水陶瓷中空纤维膜用于膜蒸馏,不仅制备工艺复杂,而且稳定性较低,在使用20h后离子截留率即从99%下降到92%。

[0007] 中国专利CN102228801A公开的疏水改性膜蒸馏材料需要对膜材料进行低压等离

子体预处理,设备要求高,并且对中空纤维膜的内外表面处理效果有差异,难以连续加工。

[0008] 现有中空纤维疏水膜在石化反渗透浓水回用过程中,用于外压式真空膜蒸馏工艺操作时,由于现有的聚偏氟乙烯疏水膜产品机械强度低于聚丙烯疏水膜产品,因此外压式真空膜蒸馏工艺操作多采用聚丙烯疏水膜产品,然而现有的聚丙烯疏水膜用于外压式真空膜蒸馏工艺时膜蒸馏偏低,无法满足应用要求。

## 发明内容

[0009] 为了解决现有技术制备的聚丙烯中空纤维疏水膜在应用于外压式真空膜蒸馏过程中截留率不稳定、膜蒸馏通量低等问题,本发明提供了一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,并将该膜用于反渗透浓水外压式真空膜蒸馏工艺处理。

[0010] 一种聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,加热至175~200℃,并在通氮气条件下搅拌0.5~3小时,停止搅拌后,将温度维持在175~200℃,静置脱泡0.5~2小时,得到铸膜液;其中,所述聚丙烯树脂的质量百分比为10~40%,所述稀释剂的质量百分比为60~90%,所述添加剂添加量为聚丙烯树脂质量的0.1~1%;所述聚丙烯树脂的熔融指数为0.1~20g/10min;所述添加剂为聚丙烯成核剂;

[0012] 2) 采用齿轮计量泵将所述铸膜液输送至温度为140~180℃喷丝头,同时将温度为30~90℃的内凝固介质引入到喷丝头中,形成中空纤维膜;

[0013] 3) 将所述中空纤维膜经过温度为10~80℃的外凝固介质冷却固化,同时对所述中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为5~20,然后收卷;

[0014] 4) 将收卷后的中空纤维膜放入萃取剂中萃取,萃取时间为3~48小时;

[0015] 5) 取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂,得到聚丙烯中空纤维疏水膜。

[0016] 优选实施方案为:

[0017] 所述步骤(1)中聚丙烯树脂的质量百分比以15~35%为宜,优选18~33%,聚丙烯树脂的熔融指数以1~8 g/10min为宜,优选2~5 g/10min,稀释剂的质量百分比以65~85%为宜,优选67~82%,添加剂为聚丙烯成核剂,优选己二酸,苯甲酸,TMB-1,WBG或其他β成核剂。

[0018] 所述步骤(2)中内凝固介质选择高沸点的可以与稀释剂在中空纤维膜成型时发生交换的介质,避免了致密内皮层的生成。

[0019] 所述内凝固介质为植物油、邻苯二甲酸酯或植物油与邻苯二甲酸酯的混合物。

[0020] 所述植物油为花生油或蓖麻油或大豆油,优选为大豆油或蓖麻油。

[0021] 所述邻苯二甲酸酯为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二庚酯或邻苯二甲酸二辛酯,优选为邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯。

[0022] 所述外凝固介质为植物油、一种邻苯二甲酸酯或植物油与邻苯二甲酸酯的混合物。

[0023] 所述植物油为花生油、蓖麻油或大豆油,优选为大豆油或蓖麻油。

[0024] 所述邻苯二甲酸酯为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二庚酯或邻苯二甲酸二辛酯,优选为邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯。

[0025] 述植物油与邻苯二甲酸酯的混合物中,所述邻苯二甲酸酯的质量百分比为10~90%。

- [0026] 步骤3)中所述牵伸比为7~17。
- [0027] 步骤4)中所述的干燥方法采用制膜工艺中常用的干燥方法。
- [0028] 所述中空纤维膜放入一种萃取剂中萃取或多种萃取剂中依次萃取；
- [0029] 所述萃取剂为酮、醇或者烷烃。
- [0030] 所述酮为丙酮；所述醇为甲醇、乙醇或异丙醇；所述烷烃为正己烷或环己烷。
- [0031] 所述聚丙烯中空纤维疏水膜的膜孔径为0.10~0.28  $\mu\text{m}$ ，孔隙率52~80%，接触角133~142°，拉伸强度3.9~5.8 MPa。
- [0032] 使用所述的聚丙烯中空纤维疏水膜处理反渗透浓水的方法，包括以下步骤：
- [0033] 1)将所述聚丙烯中空纤维疏水膜组件3放入真空膜蒸馏系统中的加热水箱1；
- [0034] 2)所述浓水通过进料泵2泵入加热水箱1中，加热到65℃~80℃；
- [0035] 3)采用真空泵5对聚丙烯中空纤维疏水膜组件3的膜孔内抽真空形成负压，在抽真空作用下，加热水箱1中的浓水中的气体、水蒸汽等透过浸没在加热水箱1中的聚丙烯中空纤维疏水膜组件3的膜孔在真空侧经冷凝器4冷凝形成产水，并进入产水箱6，所述产水即可作为工艺回用水；
- [0036] 所述真空膜蒸馏系统的操作条件为：浓水pH 7~8，；浓水温度65℃~80℃；真空侧真空度-0.085~-0.095MPa。
- [0037] 所述真空膜蒸馏系统的优选操作条件为：浓水pH 7.5；浓水温度68~72℃；真空侧真空度-0.085~-0.095MPa。
- [0038] 所述反渗透浓水水质特征为：浓水温度为55~65℃；浓水电导25000~35000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，pH 7~8，色度20~50倍，TOC 100~200 mg/L， $\text{NO}_3^-$  10000~20000 mg/L， $\text{SO}_4^{2-}$  7000~15000 mg/L， $\text{Cl}^-$  300~500 mg/L，总铁1~5 mg/L。
- [0039] 所述的真空膜蒸馏系统采用上述工艺制备的聚丙烯中空纤维疏水膜组件3，膜孔径范围为0.10~0.28 $\mu\text{m}$ ，优选0.15~0.22 $\mu\text{m}$ 。
- [0040] 所述加热方式为废蒸汽加热，电加热，工业废热加热中的一种或者其组合。
- [0041] 所述膜蒸馏系统加热水箱1定期排放的少量膜蒸馏浓水进行集中处置。
- [0042] 所述最优运行方式下，所述真空膜蒸馏系统的膜蒸馏运行通量范围为3~15 L/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，膜蒸馏脱盐率高于99%。
- [0043] 所述的真空膜蒸馏系统采用外压式操作，即膜蒸馏进水为从加热水箱直接进水，中空纤维膜孔内抽真空形成负压使得蒸汽透过膜孔经冷凝形成产水。
- [0044] 所述采用上述工艺制备的聚丙烯中空纤维疏水膜组件的外压式真空膜蒸馏系统的水回收率控制在80%。
- [0045] 本发明与现有技术的实质性区别在于，本发明中涉及的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法采用植物油或邻苯二甲酸酯或其组合的混合物作为外凝固介质，该外凝固介质具有溶解稀释剂的作用，可以与稀释剂在中空纤维膜成型时发生交换，避免了外表面生成致密皮层，并且在膜的凝固过程中对膜进行适当比例的牵伸，促进外表面生成大量微孔，采用本发明以简便的工艺制备外表面具有大量微孔的中空纤维膜。本发明中涉及的聚丙烯中空纤维疏水膜用于某石化反渗透浓水的外压式真空膜蒸馏操作时，中空纤维膜外表面的高孔隙率增大了与原液接触面积，由此提高了气化效率，进而提高了外压式真空膜蒸馏的膜蒸馏通量，同时保持高截留率。

[0046] 本发明的有益效果是：

[0047] 本发明的聚丙烯中空纤维疏水膜外表面具有大量微孔结构(见附图1),外表面孔隙率高,孔径分布范围窄。将本发明制备的聚丙烯中空纤维膜用于某石化反渗透浓水的膜蒸馏工艺,尤其适合于外压式真空膜蒸馏过程,用于外压式真空膜蒸馏过程增大了与原液接触面积,提高了气化效率和膜蒸馏通量。本发明中涉及的聚丙烯疏水膜外表面致孔工艺简便,易操作。将本发明制备的聚丙烯中空纤维膜用于某石化反渗透浓水的外压式真空膜蒸馏工艺,提高了该股反渗透浓水采用外压式真空膜蒸馏工艺处理回用过程中的膜蒸馏通量,解决了该股反渗透浓水的处理回用问题,并降低了操作和投资成本。

### 附图说明

[0048] 图1是聚丙烯中空纤维疏水膜的外表面SEM图；

[0049] 图2为外压式真空膜蒸馏的工艺流程示意图；

[0050] 其中:1:加热水箱;2:进料泵;3:膜组件;4:冷凝器;5:真空泵;6:产水箱；

### 具体实施方式

[0051] 制备例1

[0052] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下：

[0053] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为18%,熔融指数为2g/10min,以大豆油和邻苯二甲酸二丁脂的混合物为稀释剂,混合物中邻苯二甲酸二丁脂质量百分比为90%,稀释剂的质量百分比为73%,添加剂为己二酸,添加量为聚丙烯树脂质量的0.1%,加热至175℃,并在通氮气条件下搅拌3小时,停止搅拌后静置脱泡1小时,得到铸膜液；

[0054] (2) 采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为60℃的大豆油作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,喷丝头温度为145℃；

[0055] (3) 将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过40℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁脂,质量分数为80%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为7,然后收卷,再将中空纤维膜放入乙醇中萃取,萃取时间为48小时；

[0056] (4) 取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0057] 应用例1

[0058] 某石化反渗透浓水主要水质特征为:浓水温度为65℃;浓水电导30000 $\mu$ S/cm,pH 7.5,色度25倍,TOC 100 mg/L, $\text{NO}_3^-$  15000 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$  10000 mg/L, $\text{Cl}^-$  300 mg/L,总铁2 mg/L。

[0059] 采用制备例1制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度80℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0060] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0061] 应用例2

[0062] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0063] 采用制备例1制备的聚丙烯中空纤维疏水膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度75℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0064] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0065] 制备例2

[0066] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下:

[0067] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为30%,熔融指数为3.1g/10min,以大豆油和邻苯二甲酸二辛脂的混合物为稀释剂,混合物中邻苯二甲酸二辛脂质量百分比为50%,稀释剂的质量百分比为70%,添加剂为WBG,添加量为聚丙烯树脂质量的0.8%,加热至200℃,并在通氮气条件下搅拌0.5小时,停止搅拌后静置脱泡0.5小时,得到铸膜液;

[0068] (2) 采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为30℃的邻苯二甲酸二辛脂,作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,喷丝头温度为180℃;

[0069] (3) 将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过10℃外凝固介质邻苯二甲酸二辛脂,质量分数为10%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为17,然后收卷,再将中空纤维膜放入甲醇和正己烷中依次萃取,萃取时间为3小时;

[0070] (4) 取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0071] 应用例3

[0072] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0073] 采用制备例2制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度80℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0074] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0075] 应用例4

[0076] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0077] 采用制备例2制备的聚丙烯中空纤维疏水膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度80℃;真空侧真空度-0.085MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0078] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0079] 制备例3

[0080] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下:

[0081] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为33%,熔融指数为5g/10min,以邻苯二甲酸二丁酯为稀释剂,稀释剂的质量百分比为70%,添加剂为苯甲酸,添加量为聚丙烯树脂质量的1%,加热至180℃,并在通氮气条件下搅拌1小时,停止搅拌后静置脱泡2小时,得到铸膜液;

[0082] (2)采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为90℃的大豆油和邻苯二酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,其中大豆油的质量百分比为50%,喷丝头温度为140℃;

[0083] (3)将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过60℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯,质量分数为60%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为10,然后收卷,再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取,萃取时间为24小时;

[0084] (4)取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0085] 应用例5

[0086] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0087] 采用制备例3制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度80℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0088] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0089] 应用例6

[0090] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0091] 采用制备例3制备的聚丙烯中空纤维疏水膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度65℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0092] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0093] 制备例4

[0094] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下:

[0095] (1)在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为10%,熔融指数为0.1g/10min,以大豆油和邻苯二甲酸二辛脂的混合物为稀释剂,混合物中邻苯二甲酸二辛脂质量百分比为50%,稀释剂的质量百分比为90%,添加剂为苯甲酸,添加量为聚丙烯树脂质量的1%,加热至180℃,并在通氮气条件下搅拌1小时,停止搅拌后静置脱泡1小时,得到铸膜液;

[0096] (2)采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为75℃的大豆油和邻苯二酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,其中大豆油的质量百分比为50%,喷丝头温度为140℃;

[0097] (3)将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过80℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯,质量分数为60%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为5,然后收卷,再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取,萃取时间为24小时;

[0098] (4)取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0099] 应用例7

[0100] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0101] 采用制备例4制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件

为:浓水pH 8;浓水温度72℃;真空侧真空度-0.090MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0102] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0103] 制备例5

[0104] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下:

[0105] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为40%,熔融指数为20g/10min,以大豆油和邻苯二甲酸二辛脂的混合物为稀释剂,混合物中邻苯二甲酸二辛脂质量百分比为50%,稀释剂的质量百分比为60%,添加剂为苯甲酸,添加量为聚丙烯树脂质量的1%,加热至180℃,并在通氮气条件下搅拌1小时,停止搅拌后静置脱泡2小时,得到铸膜液;

[0106] (2) 采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为90℃的大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,其中大豆油的质量百分比为50%,喷丝头温度为160℃;

[0107] (3) 将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过60℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯,质量分数为60%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为10,然后收卷,再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取,萃取时间为24小时;

[0108] (4) 取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0109] 应用例8

[0110] 某石化反渗透浓水主要水质特征为:浓水温度为65℃;浓水电导25000 $\mu$ s/cm,pH 7.5,色度25倍,TOC 100 mg/L, $\text{NO}_3^-$  10000 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$  7000 mg/L, $\text{Cl}^-$  300 mg/L,总铁2 mg/L。

[0111] 采用制备例5制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7;浓水温度80℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0112] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0113] 制备例6

[0114] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法,具体步骤如下:

[0115] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂,稀释剂和添加剂,聚丙烯树脂的质量百分比为15%,熔融指数为1g/10min,以大豆油和邻苯二甲酸二丁脂的混合物为稀释剂,混合物中邻苯二甲酸二丁脂质量百分比为50%,稀释剂的质量百分比为85%,添加剂为苯甲酸,添加量为聚丙烯树脂质量的1%,加热至180℃,并在通氮气条件下搅拌1小时,停止搅拌后静置脱泡2小时,得到铸膜液;

[0116] (2) 采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为90℃的大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,其中大豆油的质量百分比为50%,喷丝头温度为170℃;

[0117] (3) 将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过60℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯,质

量分数为60%，冷却固化，同时对中空纤维膜进行牵伸，牵伸比为10，然后收卷，再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取，萃取时间为24小时；

[0118] (4) 取出萃取好的膜，干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜，其性能示于表1中。

[0119] 应用例9

[0120] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0121] 采用制备例6制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为：浓水pH 8；浓水温度72℃；真空侧真空度-0.090MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0122] 此条件下，外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0123] 制备例7

[0124] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法，具体步骤如下：

[0125] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂，稀释剂和添加剂，聚丙烯树脂的质量百分比为35%，熔融指数为8g/10min，以大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物为稀释剂，混合物中邻苯二甲酸二丁酯质量百分比为50%，稀释剂的质量百分比为65%，添加剂为苯甲酸，添加量为聚丙烯树脂质量的1%，加热至180℃，并在通氮气条件下搅拌1小时，停止搅拌后静置脱泡2小时，得到铸膜液；

[0126] (2) 采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头，并将温度为90℃的大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜，其中大豆油的质量百分比为50%，喷丝头温度为165℃；

[0127] (3) 将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过60℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯，质量分数为60%，冷却固化，同时对中空纤维膜进行牵伸，牵伸比为10，然后收卷，再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取，萃取时间为24小时；

[0128] (4) 取出萃取好的膜，干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜，其性能示于表1中。

[0129] 应用例10

[0130] 某石化反渗透浓水主要水质特征为：浓水温度为65℃；浓水电导25000 $\mu$ s/cm，pH 7.5，色度25倍，TOC 100 mg/L，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 10000 mg/L，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 7000 mg/L，Cl<sup>-</sup> 300 mg/L，总铁2 mg/L。

[0131] 采用制备例7制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为：浓水pH 7；浓水温度80℃；真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0132] 此条件下，外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0133] 制备例8

[0134] 一种用于外压式真空膜蒸馏的聚丙烯中空纤维疏水膜的制备方法，具体步骤如下：

[0135] (1) 在带有搅拌装置的纺丝釜中加入聚丙烯树脂，稀释剂和添加剂，聚丙烯树脂的质量百分比为30%，熔融指数为0.1g/10min，以大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物为稀

释剂,混合物中邻苯二甲酸二丁酯质量百分比为60%,稀释剂的质量百分比为70%,添加剂为己二酸,添加量为聚丙烯树脂质量的0.5%,加热至200℃,并在通氮气条件下搅拌3小时,停止搅拌后静置脱泡2小时,得到铸膜液;

[0136] (2)采用计量泵将铸膜液输送至喷丝头,并将温度为90℃的大豆油和邻苯二甲酸二丁酯的混合物作为内凝固介质引入到喷丝头中形成中空纤维膜,其中大豆油的质量百分比为50%,喷丝头温度为175℃;

[0137] (3)将步骤(2)中得到的中空纤维膜经过60℃外凝固介质邻苯二甲酸二丁酯,质量分数为60%,冷却固化,同时对中空纤维膜进行牵伸,牵伸比为20,然后收卷,再将中空纤维膜放入乙醇和环己烷中依次萃取,萃取时间为24小时;

[0138] (4)取出萃取好的膜,干燥脱除萃取剂后得到本发明的聚丙烯中空纤维分离膜,其性能示于表1中。

[0139] 应用例3

[0140] 某石化反渗透浓水主要水质特征同应用例1。

[0141] 采用制备例8制备的聚丙烯中空纤维膜进行外压式真空膜蒸馏工艺的操作条件为:浓水pH 7.5;浓水温度68℃;真空侧真空度-0.095MPa。外压式真空膜蒸馏处理该反渗透浓水的水回收率80%。

[0142] 此条件下,外压式真空膜蒸馏工艺处理效果列于表2中。

[0143] 表1 聚丙烯中空纤维疏水膜的性能参数

[0144]

样品	拉伸强度(MPa)	接触角(°)	孔隙率(%)	平均孔径(μm)
制备例1	4.3	135	75	0.15
制备例2	4.8	133	65	0.20
制备例3	4.6	138	60	0.22
制备例4	4.2	142	80	0.28
制备例5	3.9	136	52	0.10
制备例6	4.5	135	73	0.26
制备例7	4.0	134	56	0.12
制备例8	5.8	137	65	0.15

[0145] 表2 外压式真空膜蒸馏工艺的污水处理效果

[0146]

样品	浓水水回收率,%	平均脱盐率,%	膜蒸馏通量,L/m <sup>2</sup> ·h,
应用例1	80	99.7	7~12
应用例2	80	99.7	5~9
应用例3	80	99.5	8~14
应用例4	80	99.5	4~7
应用例5	80	99.5	8~15
应用例6	80	99.5	3~6
应用例7	80	99.5	3~6
应用例8	80	99.7	5~9

应用例9	80	99.5	3~5
应用例10	80	99.7	5~10
应用例11	80	99.5	4~7

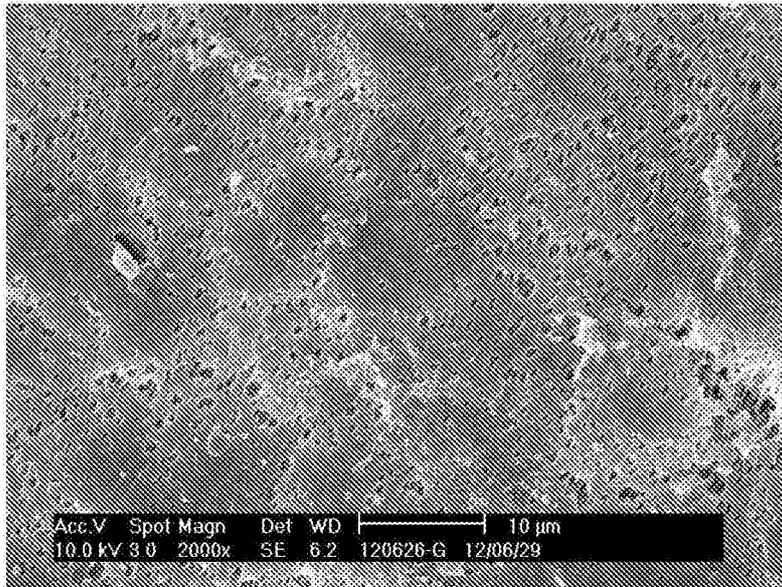


图1

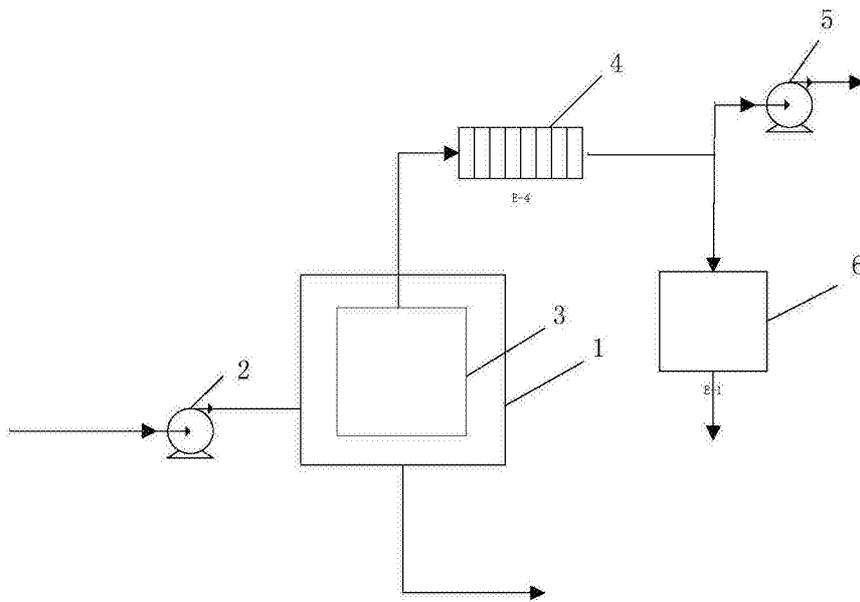


图2