



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102068922 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201010590152. 3

(22) 申请日 2010. 12. 16

(73) 专利权人 天津膜天膜科技股份有限公司
地址 300457 天津市塘沽区经济技术开发区
第 11 大街 60 号

(72) 发明人 刘建立 肖长发 胡晓宇 张武江
侯若冰

(74) 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有
限公司 12107

代理人 肖莉丽

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006. 01)

B01D 69/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101837248 A, 2010. 09. 22, 说明书 0006

段 -0033 段.

JP 特开 2003-144869 A, 2003. 05. 20, 全文.
CN 101239281 A, 2008. 08. 13, 说明书第 1 页
第 3 段至第 3 页第 11 段.

CN 101569837 A, 2009. 11. 04, 说明书第 1 页
第 5 段至第 5 页第 1 段.

审查员 张磊

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚偏氟乙烯复合增强型液
体分离膜的制备方法,旨在提供一种既具有良好
的力学性能,又具有较高截留精度,在使用过程中
皮层不容易剥落的膜的制备方法。将经热致相分
离法制备得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯
液体分离膜作为基膜,使用水、弱极性有机液体中
的任一种进行浸润,使基膜的膜孔内充满液体;
将浸润后的基膜表面涂覆聚偏氟乙烯铸膜液,再
迅速浸入凝固浴中固化,得到聚偏氟乙烯复合增
强型液体分离膜。本发明的方法以具有优异力学
性能的热致相分离法得到的聚偏氟乙烯液体分离
膜或聚丙烯液体分离膜为增强体,通过充分浸润
后,在其外部复合聚偏氟乙烯铸膜液,使所得液体
分离膜在具有良好力学性能同时兼具较高的截留
精度。

1. 一种聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

(1) 将经热致相分离法制备得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜作为基膜,使用水、弱极性有机液体中的任一种进行浸润,使基膜的膜孔内充满液体;所述弱极性有机液体与聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜本身不溶解且具有相容性;所述弱极性有机液体为乙醇、甘油、异丙醇、分子量在 600 以下的聚乙二醇中的任一种;

(2) 将步骤(1)得到的浸润处理后的基膜表面涂覆聚偏氟乙烯铸膜液,之后快速浸入加热到 60-100°C 的凝固浴中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜;所述聚偏氟乙烯铸膜液由聚偏氟乙烯、溶剂、添加剂共混后脱泡得到,按质量百分比:聚偏氟乙烯为 10-35%,溶剂为 60-80%,添加剂为 5-30%,所述溶剂为聚偏氟乙烯的良溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法,其特征在于,所述热致相分离法得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜孔径为 0.1 微米-10 微米,断裂强力为 5N-15N。

一种聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于液体分离膜技术领域,更具体的说,是涉及一种聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法。

背景技术

[0002] 聚偏氟乙烯液体分离膜由于具有优良的化学稳定性和热稳定性,已广泛应用于工业废水和生活污水的处理与回用、反渗透过程的预处理等过程。聚偏氟乙烯液体分离膜在使用过程中,需要持续经受水流(包括错流过滤和反洗等过程)、气流(包括气擦洗和曝气抖动等)或二者协同的冲击,因此,需要有较高的强度以保证其正常运行,这一点在膜-生物反应器(MBR)技术应用过程中采用的浸没式膜组件中尤为突出。

[0003] 目前实现产业化的聚偏氟乙烯液体分离膜制备方法主要包括两种:一种是浸渍沉淀法,该方法所得膜具有分离精度高、亲水性好的优势,但所得膜的力学性能的提高通常受到限制,采用这种方法制备液体分离膜只能通过增加膜本身及其海绵层的厚度来提高膜的强度,但这往往会降低膜的通透性能;另一种制备方法为热致相分离法,所得膜具有力学性能较优的特点,但过滤精度和通透性能二者通常无法兼顾,且由分离膜成形原理可知热致相分离法所得膜表面多无致密层,在使用过程中易形成难于清除的嵌入式污染,往往对清洗过程具有较高的要求。因此,如何在保证液体分离膜具有较高截留精度和通透性的同时兼具有良好的力学性能,已成为液体分离膜研究和开发的重要课题。

[0004] 目前,保障膜力学性能和分离精度采用的方法主要包括:

[0005] 1、专利号为 200380102726.6、专利名称为《复合多孔膜》的专利文献和专利号为 200510013255.2、专利名称为《纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维微孔滤膜的制备方法》的专利文献公开了一种液体分离膜的制备方法,主要是在液体分离膜如中空纤维液体分离膜成形过程中,使增强纤维与铸膜液一起经过喷丝头,继而进入凝固浴中形成包埋纵向增强纤维的浸渍沉淀法中空纤维膜。该方法仅增强了所得膜沿增强纤维轴向的力学性能,而对膜沿增强纤维径向的力学性能,如膜的耐压性能等则没有帮助。

[0006] 2、专利号为 200610013558.9、专利名称为《网状纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备方法》的专利文献公开的技术方案是:在液体分离膜如中空纤维液体分离内壁包埋长纤维编织网,包括中空纤维膜成形、外部编织长纤维网和再涂覆三个过程,得到网状纤维增强型聚偏氟乙烯液体分离膜,该方法存在的问题是:在中空纤维膜外部编织长纤维网的工艺较为复杂,在此基础上还需经过再涂覆过程,整个过程效率较低。

[0007] 3、专利号为 200710150253.7、专利名称为《无纺管增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备方法》的专利文献公开的技术方案为:采用涤纶短纤得到无纺管,经 400℃-600℃热处理增强后采用聚偏氟乙烯铸膜液进行涂覆,再经浸渍沉淀法得到无纺管增强型聚偏氟乙烯液体分离膜。该方法存在的问题在于采用涤纶短纤制备无纺管的过程较为复杂,从而使这种类型的增强型液体分离膜生产效率受到限制,对于污水处理对分离膜规模化的要求难以满足。

[0008] 4、美国专利号为 5472607、发明名称为《Hollow fiber semipermeable membrane of tubular braid》(《基于管状编织物的中空纤维半透膜》)公开了在编织物表面涂覆聚偏氟乙烯铸膜液的方法;专利申请号为 200810103819.5、发明创造名称为《增强管状多孔体复合膜及其制备方法与它们的用途》的专利文献公开了对于上述工艺的改进,还包括先将编织物在有一定粘度和凝固作用的液体中浸泡,使上述液体充满编织物孔隙,继而进行两层铸膜液涂覆,从而达到高强度、高通量、无缺陷的目的。但上述技术方案存在的问题在于:由于所用的增强体材料为聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺或聚酯,与分离层材料聚偏氟乙烯为不同种材料,存在相容性的差异,结合强度必然受到限制,从而在高强度震荡(如 MBR 应用过程中的强烈曝气抖动过程)和高强度反冲洗甚至加药反冲洗过程中存在分离层从编织物表面剥落的过程,使膜的清洗和通量恢复受到限制,此外,由于编织物本身孔隙较大(多为 100um 以上),一旦发生分离层剥落,滤出水的水质也会受到较大的影响。

[0009] 5、专利申请号为 200810202327.1、发明名称为《热致相分离制备增强型复合中空纤维膜的方法》的专利文献公开的技术方案,采用方法 4 的制膜过程,仅将聚偏氟乙烯铸膜液换为热致相分离法聚偏氟乙烯成膜体系,其它条件类似,该方法存在的问题在于,对于热致相分离法液体分离膜而言,力学性能并不是制约其应用的主要问题,且所得膜在使用过程中同样存在着类似方法 4 的结合强度弱,一旦发生皮层脱落滤液安全无保障的问题。

[0010] 综上所述,开发新型增强型液体分离膜制备方法,克服现有方法存在的各种问题,具有重要意义。

发明内容

[0011] 本发明是为了克服现有技术中的不足之处,提供一种既具有良好的力学性能,同时具有较高截留精度,而且,在使用过程中皮层不容易剥落的聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法。

[0012] 本发明通过下述技术方案实现:

[0013] 一种聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

[0014] (1) 将经热致相分离法制备得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜作为基膜,使用水、弱极性有机液体中的任一种进行浸润,使基膜的膜孔内充满液体,浸润的时间一般为 0.5s-1min;所述弱极性有机液体与聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜本身不溶解且具有相容性;

[0015] (2) 将步骤(1)得到的浸润处理后的基膜表面涂覆聚偏氟乙烯铸膜液,之后快速浸入加热到 60-100℃的凝固浴中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜。

[0016] 所述热致相分离法得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜包括中空纤维式和平板式,为了提高所得复合增强型液体分离膜的孔隙率并同时保障涂覆的均匀性,所述热致相分离法得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜的孔径最好为 0.1 微米-10 微米,断裂强力为 5N-15N。

[0017] 所述聚偏氟乙烯铸膜液(即浸渍沉淀法聚偏氟乙烯成膜体系)与现有技术中的相同,由聚偏氟乙烯、溶剂、添加剂共混后脱泡得到,按质量百分比:聚偏氟乙烯为 10-35%,溶剂为 60-80%,添加剂为 5-30%。其中,溶剂和添加剂均与现有技术的相同。溶剂可以选

用聚偏氟乙烯的各种良溶剂,如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等,添加剂可以选用各种水溶性组分,如聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、氯化锂、吐温 80 等。

[0018] 凝固浴的介质与现有技术相同,可以采用为水或溶剂的水溶液。

[0019] 所述弱极性有机液体为乙醇、甘油、异丙醇、分子量在 600 以下的聚乙二醇中的任一种。

[0020] 其中,经热致相分离法得到的聚丙烯液体分离膜经复合后可适用于对于反洗要求不高的情况。

[0021] 本发明具有下述技术效果:

[0022] 1、本发明液体分离膜的制备方法以具有优异力学性能的热致相分离法得到的聚偏氟乙烯液体分离膜或聚丙烯液体分离膜作为基膜,通过浸润使基膜孔内充满水或弱极性溶剂后,在其外部复合聚偏氟乙烯铸膜液形成具有较高分离精度和抗污染性能的液体分离膜结构,使得到的液体分离膜既具有良好的力学性能,同时具有较高截留精度,满足 MBR 等应用工艺对液体分离膜孔径和力学性能的双重要求。其中,经过水、弱极性有机液体中的任一种进行充分浸润处理是本发明的关键,能够避免复合过程中铸膜液中存在的溶剂组分对热致相分离聚偏氟乙烯或聚丙烯液体分离膜表面孔结构的溶解弥合,保障膜的通透性能。

[0023] 2、对于基膜和铸膜液成膜材料均为聚偏氟乙烯的情况下,本发明的液体分离膜的制备方法可称为本体复合,由于此时内层与外层的基质相材料不存在相容性差异,可使内、外层之间的结合得更加紧密,对于提高液体分离膜的耐反洗性能进而提高液体分离膜的使用寿命具有重要意义。

[0024] 3、本发明的液体分离膜的制备方法中涉及到的热致相分离法和浸渍沉淀法(又称溶液相转化法)在产业界均已实现连续化和规模化的生产,特别是浸渍沉淀法的铸膜液制备方法较为成熟,有利于产业化的快速实施。

具体实施方式

[0025] 以下结合具体实施例对本发明进行详细说明,但实施例并不限制本发明所保护的范围。

[0026] 实施例 1

[0027] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 0.1 微米、断裂强力为 5N 的聚偏氟乙烯中空纤维膜作为基膜,在室温下用乙醇浸润 0.5s,使聚偏氟乙烯中空纤维膜的膜孔内充满乙醇液体。

[0028] (2) 将占体系总质量 10% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 80% 的 N,N- 二甲基甲酰胺、占体系总质量的 10% 聚乙烯基吡咯烷酮共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满乙醇液体的基膜表面,之后迅速浸入 60℃ 水中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 6.5N,平均孔径为 0.08 微米,连续在 0.1MPa 下反冲 10h,内外层无分离。

[0029] 实施例 2

[0030] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 10 微米、断裂强力为 15N 的聚偏氟乙烯平板膜作为基膜,在室温下用甘油浸润 30s,使聚偏氟乙烯平板膜的膜孔内充满甘油。

[0031] (2) 将占体系总质量 35% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 60% 的 N,N- 二甲基甲酰

胺、占体系总质量 5% 的聚乙二醇共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满甘油的基膜表面,之后迅速浸入 100℃ 的 50% 二甲基乙酰胺水溶液中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 17N,平均孔径为 0.05 微米,连续在 0.1MPa 下反冲洗 10h,内外层无分离。

[0032] 实施例 3

[0033] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 0.5 微米、断裂强力为 5N 的聚偏氟乙烯中空纤维膜作为基膜,在室温下用异丙醇浸润 0.5s,使聚偏氟乙烯中空纤维膜的膜孔内充满异丙醇液体。

[0034] (2) 将占体系总质量 20% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 50% 的 N, N- 二甲基甲酰胺、占体系总质量的 30% 的由氯化锂与吐温 80 按照质量比为 1 : 5 的配比得到的添加剂共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满异丙醇液体的基膜表面,之后迅速浸入 60℃ 水中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 6N,平均孔径为 0.1 微米,连续在 0.1MPa 下反冲洗 10h,内外层无分离。

[0035] 实施例 4

[0036] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 10 微米、断裂强力为 15N 的聚偏氟乙烯平板膜作为基膜,在室温下用聚乙二醇 600 浸润 30s,使聚偏氟乙烯平板膜的膜孔内充满聚乙二醇 600。

[0037] (2) 将占体系总质量 35% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 60% 的二甲基亚砷、占体系总质量 5% 的聚乙二醇共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满聚乙二醇 600 的基膜表面,之后迅速浸入 100℃ 的 50% 二甲基乙酰胺水溶液中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 17.3N,平均孔径为 0.06 微米,连续在 0.1MPa 下反冲洗 10h,内外层无分离。

[0038] 实施例 5

[0039] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 1 微米、断裂强力为 10N 的聚偏氟乙烯中空纤维膜作为基膜,在室温下用水浸润 1min,使聚偏氟乙烯中空纤维膜的膜孔内充满水。

[0040] (2) 将占体系总质量 10% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 80% 的 N, N- 二甲基甲酰胺、占体系总质量的 10% 聚乙烯基吡咯烷酮共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满水的基膜表面,之后迅速浸入 70℃ 水中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 11.8N,平均孔径为 0.08 微米,连续在 0.1MPa 下反冲洗 10h,内外层无分离。

[0041] 实施例 6

[0042] (1) 将经热致相分离法制备得到的平均孔径为 0.5 微米、断裂强力为 10N 的聚丙烯中空纤维膜作为基膜,在室温下用乙醇浸润 1min,使聚丙烯中空纤维膜的膜孔内充满乙醇。

[0043] (2) 将占体系总质量 10% 的聚偏氟乙烯、占体系总质量 80% 的 N, N- 二甲基甲酰胺、占体系总质量的 10% 聚乙烯基吡咯烷酮共混后溶解均匀并脱泡,得到铸膜液。将铸膜液均匀涂覆于步骤 (1) 得到的膜孔内充满乙醇的基膜表面,之后迅速浸入 70℃ 水中充分固化,得到聚偏氟乙烯复合增强型液体分离膜,其断裂强力为 10.5N,平均孔径为 0.08 微米,连续在 0.1MPa 下反冲洗 8h,内外层无分离。