

中空纤维复合膜

王 薇^{*}, 杜启云

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160)

摘要:中空纤维复合膜是分离膜的一种,它是由两种(或两种以上)不同的材料采用一定的制备工艺复合而成的,其优点是将中空纤维的结构特点(如自支撑等)和复合膜的分离优势(如高选择性高通量等)有机结合。本文首先介绍了中空纤维复合膜的基膜及复合层所用到的材料(或添加材料),并按照中空纤维复合膜的结构特点对其进行了简单的分类,并重点论述了中空纤维复合膜的制备设备及工艺。最后论述了中空纤维复合膜在渗透汽化、气体分离和纳滤等领域的研究进展和应用情况,指出中空纤维复合膜需要继续深入的研究内容。

关键词:中空纤维复合膜; 渗透汽化; 气体分离; 纳滤; 进展

中空纤维分离膜呈自支撑结构,组件制备工艺简单,放大效应小,在单位体积内可提供更大的膜面积,它是一种实用性很强的膜结构形式^[1]。其堆积密度比管式膜大,预处理和维护都比卷式膜更为简单。1974年, Henis 和 Tripodi 发明了外涂硅橡胶的聚砜中空纤维膜,制成能耐高压,而且透析量大的氢气分离器。从此开启了中空纤维复合膜的新一研究领域^[2]。中空纤维复合膜结合了中空纤维和复合膜的诸多优点:(1) 它将两种不同性能的材料复合到一起,用多孔支撑层提供必需的机械强度,而用结构致密的超薄表层提供分离性能。复合表层的厚度在 1 μ m 以下,极大地降低传质阻力,实现了高通量和高选择性的结合;(2) 一些质地较脆但具有很好的透过性和选择性的材料可以被用来制备复合膜;(3) 柔性复合层在一定程度上缓解了流体冲击压力,也弥补了多孔支撑层上的个别缺陷,减少了应力集中的危害;(4) 功能层厚度的降低也降低了复合膜的成本。

目前,中空纤维复合膜广泛的应用于渗透汽化、气体分离等过程,并在溶液分离方面开始了许多拓展性的研究。无论用于哪一领域,中空纤维复合膜的材料选择和制备工艺的特殊性都与其形态学的共性紧密相联。本文从以下几个方面探讨中空纤维复合膜的研究进展。

1 中空纤维复合膜的材料

中空纤维复合膜的基膜一般为通用的高分子多孔膜,如聚砜(PSF)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯(PP)、醋酸纤维素(CA)等。功能材料大致分为无机和有机两类。有机材料又可分成:橡胶态的和玻璃态的。橡胶态的普遍为硅橡胶,而玻璃态有机物以壳聚糖为代表。无机添加材料一般为纳米级的金属氧化物。表 1 列举了文献中提到的中空纤维复合膜所用的材料。

2 中空纤维复合膜的结构

除了用掺杂有纳米级金属氧化物的有机高分子铸膜液制备的无机-有机复合膜外,根据有机中空纤维复合膜的功能层所在的位置可将中空纤维复合膜分为内涂膜和外涂膜。

基金项目:天津市科技攻关计算重大项目(05YFGDX1000-2),天津工业大学中空纤维膜教育部重点实验室开放课题(060525);

作者简介:王薇(1971-2022)女,博士,从事纳滤膜的制备及应用等方面的研究。

*** 通讯联系人:**王薇, wangwei7126@126.com.

表 1 中空纤维复合膜所用到的材料
Table 1 Materials of hollow fiber composite membranes

基膜	涂层材料(添加材料)	复合方法	应用领域
PSF	磺化聚醚砜 ^[3]	共挤出	纳滤
PSF	聚酰胺聚醚胺共聚物 ^[4]	浸涂	气体分离
PSF、PVDF	PVA ^[5]	涂敷-缩醛化	渗透汽化
PVDF	纳米级的金属氧化物 ^[6]	掺杂-纺丝	超滤
CA	壳聚糖(cs) ^[7]	浸涂-交联	渗透汽化
PP	全氟磺酸聚合物(Nafion) ^[8]	浸涂	气体分离
PP	硅橡胶(PDMS) ^[9]	浸涂-交联	渗透汽化
PSF	聚乙烯醇-海藻酸钠(PVA-SA) ^[10]	浸涂-交联	渗透汽化
聚酰亚胺(PI)	二氨基丁酸-聚环氧乙烷-4, 4'-聚苯酚的 共聚物(BPDA-PEO ₃ /ODA) ^[11]	共挤出	气体分离
PP	全氟二甲基二氧环-四氟乙烯 (PDD-TFE) ^[12]	浸涂	气体分离
聚(2,6-甲苯-2,2'-二(3,4-二缩苯基) 六氟丙基并酰亚胺)(6FDA-2,6-DAT)	硅橡胶 ^[13]	共挤出	气体分离

内涂膜和外涂膜各有自己的特点。中空纤维外涂工艺简单,并能够得到较大的膜面积,透过量也会显著提高。但是,外涂膜的制备工序多,如用较高浓度胶液涂膜,成膜后中空纤维易粘连,且外涂膜在组装和使用中,由于中空丝间的摩擦等原因,易造成功能层的破损,影响膜的正常分离功能。内涂膜避免了制备和使用过程中对功能层的伤害,但涂层工艺有一定的限制。廉景燕等^[14]研究了聚砜中空纤维复合膜在富氧过程中操作条件对膜固有特性的影响。实验确定了内压膜和外压膜组件的最佳操作条件。并对富氧过程中出现的浓差极化现象进行了分析,认为气体分离同反渗透和超滤过程一样存在着浓差极化,且外压膜较内压膜更为明显。刘玉铁等^[15]介绍了用硫酸交联壳聚糖内涂聚丙烯腈中空纤维超滤膜制备复合膜的方法,并对乙醇-水混合物进行分离实验,考察了原料浓度与温度变化对膜性能的影响。

对中空纤维分步涂敷时,有时候需要用较低浓度的涂膜液做二遍(或多遍)涂敷,也有再涂上其它材料来制备多层中空纤维复合膜。如 Nishimura 等^[16]制备了多层复合中空纤维膜,用于除去水中的 CO₂。测定极薄脆性材料的透过性和选择性是一个难题,因为类似 PVP 的材料极脆并难于形成无支撑的致密膜,Chung 等^[17]以聚砜为基膜制备了 PDMS/PVP/PSF 复合膜,研究了此膜对 O₂/N₂ 的选择透过性。在制备中采用预湿剂 Fluorinert 72 (3M 公司)预涂纤维以便得到均一的表层,表层厚度约为 400nm。预湿剂对基膜的形态没有影响,但能有效防止脆性材料的溶液渗入膜的表层孔,更主要的是便于简化电阻模型的计算。

3 制膜工艺

根据复合膜制备的基本步骤,可以将中空纤维复合膜的制备工艺分成以下几种:

(1) 浸涂法 这种方法是在中空纤维的外表面(或内壁)涂上一层功能层材料的溶液,为使涂层的溶剂挥发完全,常常需要将涂好的膜在一定温度下静置处理,并利用在基膜侧抽真空等方法增加复合层与基膜的粘结强度。Liu 等^[4]将同时含有一定比例聚酰胺硬段和聚醚软段的聚醚胺(PEBA)共聚物溶于正丁烷中,配成一定比例的涂层液,然后涂在聚砜基膜的外表面制备成中空纤维复合膜。用于 CO₂/N₂ 的分离。Tsai 等^[7]采用浸渍涂层技术制备了壳聚糖/醋酸纤维素中空纤维,用于乙醇水的渗透蒸发,他们研究了纺丝过程中空气间隙的尺寸、壳聚糖浓度以及乙醇水溶液的浓度对蒸发效果的影响,认为与未修饰的 CA 中空纤维相比,复合膜对水的选择透过性增强,随着壳聚糖浓度的增加,透过率下降,而透过液中的水增加。蔡邦肖等^[18]在已经制备的 PAN 和 CA 聚酯纤维织物复合支撑膜上采用溶剂完全蒸发法复合上 PVA 表层,对比了 PVA/PAN 复合膜与 PVA/CA 复合膜对 MTBE/MeOH 混合物的分离性能,结果是后者明显优于前者。

(2) 浸涂-交联法 此法是在纤维的表层涂上聚合物或小分子单体的水溶液,涂层阴干后再与含交联剂的有机相相接触,通过交联使预涂的单体成为立体网络,不溶于水并具有选择透过性。王洪军等^[5]以亲水性的聚乙烯醇(PVA)为原料,采用 PVA 涂敷/缩醛化的方法制备了 PVA/PSF 中空纤维复合膜,考察了气相丙烯中脱除微量水分的蒸汽渗透性能。张浩勤等^[19]以聚醚砜中空纤维膜为支撑膜,通过界面聚合方法制备了能有效传递电解质而截留低分子量有机物的复合荷电镶嵌膜,用压汞仪测得所制备的复合荷电镶嵌膜具有纳米级孔径。所用到的水相单体溶液含有 2, 5-二氨基苯磺酸和聚乙烯亚胺;有机相单体溶液含有均苯三甲酰氯和 4-氯甲基苯酰氯;通过三甲胺溶液化学修饰将界面聚合复合层中的氯甲基基团转换为阳离子季铵盐基团。

Abou-Nemeh 等^[9]采用微孔聚丙烯中空纤维为基膜在其外表面涂上 PDMS,再用等离子体辐照使其交联用该膜。处理来自希尔空军基地提供的 5000 加仑的含挥发性有机物(VOC)的表面活性剂水溶液,实验以三氯乙烯(TCE)作为模型污染物以十二烷基磺酸钠(SDS)作为表面活性剂,料液进入膜腔,从外部抽真空,通过对 TCE-水体系和 TCE-SDS 水体系的实验证明:在润湿孔和未润湿孔的两种状态下都能实现对 VOC 的分离。

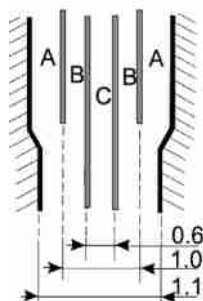


图 1 双层喷丝口的示意图

Figure 1 Scheme of double-layer spinneret

(3) 共挤出 传统的中空纤维复合膜的制备方法往往包括:制备基膜→涂层→后处理等多步骤,较为繁琐。与多步的过程相比较,共挤出的工艺更为省时、费用也低;同时,共挤出过程也有效地避免重复处理带来的对基膜和复合层的损伤。但共挤出技术对材料和技术的要求较高。He 等^[3]制备了以磺化聚醚砜为涂层,以聚砜为基膜的中空纤维复合膜。他们先用平板膜进行基础研究,将得到的实验数据作为共挤出纺丝过程的基础。所用的双层喷丝口如图 1 所示,所制备的复合膜具有纳滤膜的性能。Li 等^[20]研究了共挤出的工艺,并用各层收缩率的不同来解释复合层与基膜分离的现象。

(4) 干湿法纺制无机-有机复合膜 有机铸膜液中添加纳米级的金属氧化物,然后纺出无机-有机中空纤维复合膜。Li 等^[21]通过干湿法制备了聚亚胺酯(PU)-SiO₂ 中空纤维复合膜。实验表明膜中 SiO₂ 的存在产生了大量的面间微孔隙。增加 SiO₂ 的含量,则复合膜的复原能力下降,水通量上升,而截留率略有下降。Li 等^[22]制备并探讨了 TiO₂/PVDF 中空纤维复合膜的制备条件和对牛血清蛋白的截留性能。

4 应用及研究的领域

4.1 气体分离

烟囱排放的废气中含有 8%~20% 的 CO₂, CO₂ 是造成全球变暖的主要原因,分离出其中的 CO₂ 是控制温室效应的主要步骤。Liu 等^[23]用蘸涂技术制备了聚醚胺/聚砜(PEBA/PSF)中空纤维复合膜用于 CO₂/N₂ 的分离。当空气含氧量大于 20.9% 时,称为富氧空气。富氧空气具有非常广泛的用途,可用于改善燃烧过程,改善交通工具的工作效率;并大量的用于医疗保健,实现密集型养殖等。特别是代替普通空气参与燃烧过程,可以大大提高燃烧装置的热效率,对节约资源、能源、保护环境都具有重大的意义。富氧空气的制造可采用深冷法,分子筛变压吸附法(简称 PSA 法)和高分子膜法。就目前的技术水平,以 10²~10³ m³/h 的规模,制造含氧量为 23%~40% 的富氧空气时,用高分子膜法最为经济。谢振威等^[24]以聚砜

中空纤维为支撑层,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为表层,采用浸渍法在基膜上涂敷铸膜液制备 PDMS/PS 复合膜。并将 PDMS/PS 中空纤维复合膜用于炼厂干气中回收氢气,考察了制膜液条件和操作参数对于分离炼油厂的催化裂化干气中的氢气渗透性能的影响。Shieh 等^[25]研究了所制备的多层中空纤维复合膜对 H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄ 等气体的透过选择性。复合膜的功能层为:硅橡胶/聚(4-乙烯吡啶)/聚醚砜(SR/P4VP/PEI),实验表明这种多层膜对气体的透过速率顺序为:H₂>CO₂>O₂>N₂>CH₄,气体选择性按以下顺序降低:H₂/N₂,CO₂/CH₄,O₂/N₂。硅橡胶-聚砜非对称中空纤维复合膜已成功地应用于工业过程中 H₂ 的回收,CO 的分离和 N₂ 的富集。

4.2 渗透汽化

渗透汽化又称全蒸发(Pervaporation,简称 PV)过程是一种用于分离液体混合物的膜分离技术,是继气体膜分离后又一新的化工操作单元。被认为是可以代替精馏的最有希望的一种方法,尤其是对共沸物系和近沸物系等难分离物系的分离显示出特有的优越性。渗透汽化与其它膜过程的不同之处在于,透过组分发生相转变,但它并不需要进料流的完全汽化,只需要提供待除去组分所需要的蒸汽压即可。渗透汽化适用于除去有机物中的少量水分或杂质,也适于除去水体中的挥发性有机物。其特点是分离因子高,单级分离可以达到很高的分离效果。从渗透汽化这一名词的最早提出至今已有 40 多年的历史,上世纪 60 年代初,有人将 PV 法用于有机物的分离,80 年代以来,PV 已从实验室发展到工业应用,其中以 PV 法分离无水乙醇最受人们的关注。

微电子行业是重要的水市场,需要大量高品质的水冲洗芯片,微量的无机盐和有机物都会造成集成电路的短路或完全失效,为消除超纯水中的少量微生物污染,往往采用 H₂O₂、O₃ 或紫外光杀灭水中的微生物及其所需的营养成分,但杀菌的过程中会产生微量的 CO₂、O₂ 等副产物,Bhaumik 等^[12]进行了膜法脱气的研究,他们在纤维的外表面涂上了 PDD-TFE 层来抵制残余氧化剂的腐蚀,并在膜表面培养嗜氮菌,证明了表面长菌会造成脱气量下降。宋明宇等^[10]先把 PVA 与 SA 共混物涂覆在 PSF 超滤中空纤维膜上进行一定程度的交联,制成 PVA-SA/PSF 共混复合膜后进行异丙醇脱水实验。

4.3 纳滤

纳滤(NF)是介于超滤(UF)和反渗透(RO)之间的一种新的膜分离形式,操作压力为 0.4~1.0MPa,其分子量的截留范围为 100~2000,对二价盐的截留率为 90%,而对一价盐的截留率仅为 50%左右,纳滤膜独特的选择截留特点和低压可操作性使其迅速成为膜领域的热点。商品化的纳滤膜大多为平板卷式膜,一些学者开始中空纤维型纳滤膜的探索。Stkphane 等^[26]以聚砜超滤膜为基膜,以丙烯酸为单体,以 N,N'-亚甲基并丙烯酰胺为交联剂,用浸涂-紫外光接枝的办法制备了纳滤复合膜。分别研究了外表面涂层和孔内涂层两种方式对纳滤膜性能的影响,实验表明通过调整制备条件可调节复合膜的分离特性。Verissimo 等^[27]研究了内涂膜的制备条件对毛细管复合膜性能的影响,制备出两种性能不同的纳滤膜,并通过对电解质和非电解质溶液的截留实验表征了他们的性能,测定的数据如表 2。张宇峰等^[28]用哌嗪溶液和均苯三甲酰氯正己烷溶液进行界面聚合,在 PSF 中空纤维基膜外表面形成超薄脱盐功能层,这种中空纤维膜对 MgSO₄ 具有较高的脱盐率(>90%)并且有较高的透水通量(40L·m⁻²·h⁻¹)。

表 2 纳滤膜的截留性能
Table 2 Rejection performance of the nanofiltration membranes

		Type-1	Type-2
截留率(%)	NaCl	10	14
	MgSO ₄	12	60
	Na ₂ SO ₄	80	87
	glucose	12	57
	sucrose	21	77
	lactose	21	91
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.			
通量(L•m ⁻² •h ⁻¹ •bar ⁻¹)	H ₂ O	12~22	6

4.4 液膜萃取

液膜萃取的不稳定性限制了液膜在工业上的广泛应用。He 等^[3]采用一种新的复合中空纤维膜来稳定此技术,他们提出了以具有 SPEEK 涂层的复合中空纤维膜来包裹萃取液制备疏水支撑膜的概念。所用到的复合膜是以聚砜或 Accurel 聚丙烯超滤膜作为支撑膜,磺化聚醚醚酮(SPEEK)为涂层的复合膜。

4.5 超滤

Li 等^[6]研究了纳米级的金属氧化物/PVDF 复合膜的制备和性能。测试数据如表 3。实验表明:掺杂有纳米级金属氧化物的复合中空纤维膜对牛血清蛋白的截留率较高。Dai 等^[29]探索了复合膜在蛋白质溶液分离方面的应用。他们用到的复合膜为 PVA/PAF,实验表明所制的复合膜对肌苷酸胺的选择性明显高于 IgG 和 Fab。

表 3 纳米级金属氧化物/PVDF 复合中空纤维膜的分离特点及微结构

Table 3 The separation property, microstructure of the nanoscale oxide/ PVDF composite hollow fiber membrane

	纯 PVDF	Al ₂ O ₃ /PVDF	TiO ₂ /PVDF
牛血清蛋白截留率(%)	3.27	67.20	86.67
水通量	1	2.3 倍	2.6 倍
孔的尺寸和分布	—	更小和窄	更小和窄

5 前景展望

由于环境标准的不断提高,水资源的日益紧缺,以及物质分离纯化高效低成本的要求,膜的应用领域不断扩展,新材料不断涌现,膜的功能化日益加强,膜涉及的分离领域更加广泛、细化。在这一背景下,中空纤维复合膜的材料开发,制膜工艺的稳定化,膜性能的多样化等等诸多方向的研究工作和应用领域的拓宽也变得更为重要。但是,如何在获得高分离率的同时提高膜的水通量,如何保持外涂型膜功能层与基膜的粘合强度,以及复合型中空纤维膜的清洗方式等是中空纤维复合膜发展过程中急需解决的问题。

参考文献:

[1] 吕经烈. 海洋技术, 2002, 21(4): 72~76.

[2] 周光熙. 膜科学与技术, 1989, 9(2): 1~22.

[3] He T, Mulder M H V, Strathmann H, et al. J Membr Sci, 2002, 207: 143~156.

[4] Liu L, Chakma A, Feng X S. Chem Engin J, 2004, 105: 43~51.

[5] 王洪军,刘家祺,唐娜. 水处理技术, 2005,31(4): 1~ 5.

[6] 李键生,王连军,梁伟,等. 环境科学, 2005, 26(3): 126~129.

[7] Tsai H A, Chen H C, Chou W L, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 15(4): 1562~1568.

[8] Tricoli V, Cussler E L. J Membr Sci, 1995, 104: 19~26.

[9] Abou-Nemeh I, Das A, Saraf A, et al. J Membr Sci, 1999, 158: 187~209.

[10] 宋明宇,沈江南,陈欢林. 石 油 化 工, 2004, 33 (3): 216~219.

[11] Hajime S, Kazuhiro T, Hidetoshi K, et al. J Membr Sci, 1998, 146: 31~37.

[12] Bhaunik D, Majumdar S, Fan Q X, et al. J Membr Sci, 2004, 235 : 31~41.

[13] Cao C, Wang R, Chung T S, Liu Y, et al. J Membr Sci, 2002, 209: 309~319.

[14] 廉景燕,万钧,肖如亭. 天津理工学院学报, 2001, 17(3): 98~101.

[15] 刘玉铁,林一铮,江成章. 膜科学与技术, 1994, 14(1): 21~26.

[16] Nishimura N, Sugeno Y, Matsumoto T, Kato M, et al. Eur J Appl Phys, 2004, 87 (4-5): 337~342.

[17] Chung T S, Swee E, Shieh J. J Chem Engin Sci, 2000, 55: 1093~1099.

[18] 蔡邦肖,余黎,叶海林. 膜科学与技术, 2002, 22(2): 1~4.

[19] 张浩勤,范国栋,刘金盾,等. 高校化学工程学报, 2005, 19(2): 157~161.

[20] Li D F, Chung T S, Wang R. J Membr Sci, 2002, 198: 211~223.

[21] Li X F, Xiao C F. J Polym Sci, 2005, 23 (2): 203~210.

[22] Li J S, Liang Y, Wang H Y. J Polym Sinica, 2004, (5): 709~712.
[23] Liu L, Amit Chakma, Feng X S. Chem Engin J, 2004, 105: 43~51.
[24] 谢振威, 刘家祺, 唐娜. 天然气化工, 2004, (4): 23~27.
[25] Shieh J J, Chung T S. J Membr Sci, 2000, 166: 259~269.
[26] Stkphane B C, Remigy J C, Rouch J C, et al. Desalination, 2002, 144: 9~14.
[27] Verissimo S, Peinemann KV, Bordado J. Desalination, 2005, 184 (1-3): 1~11.
[28] 张宇峰, 刘恩华, 吴云, 等. 天津工业大学学报, 2004, 23(1): 8~14.
[29] Dai W S, Barbari T A. J Membr Sci, 2000, 171: 79~86.

Hollow Fiber Composite Membrane

WANG Wei^{*}, DU Qi-yun

(Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: Hollow fiber composite membrane is one of separation membranes which were prepared from two (or more) kinds of materials through special techniques. The membrane combines the structure characterizes of a hollow fiber (such as self-support) with the separation properties of a composite membrane (such as high-selectivity and high-permeability). At first, materials (or adding materials) of both the composite lay and the substrate membrane were summarized in this article. Then based on the structure properties of the membrane, the hollow fiber composite membranes were classified simply. Preparation technologies and equipments of the hollow fiber membranes were discussed emphatically. At last, the development of the hollow fiber composite membranes in some fields such as pervaporation, gas separation and nanofiltration were described in detail, and some problems deserving further research in this field were discussed too.

Key words: Hollow fiber composite membrane; Pervaporation; Gas separation; Nanofiltration; Development