

# 纺膜参数对 PVC 中空纤维膜结构与性能的影响

蔡新宇, 张 凯, 王 露, 程 亮\*, 魏永明, 杨 虎, 马晓华, 许振良\*

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学 化学工程研究所,  
膜科学与工程研发中心, 上海 200237)

**摘要:** 以聚氯乙烯(PVC)和醋酸纤维素(CA)为膜材料, 采用非溶剂致相分离(NIPS)法, 通过改变纺膜参数制备了 PVC 中空纤维膜. 结果表明: 所制得的中空纤维膜具有致密皮层, 断面为海绵孔与指状孔共存结构, 纯水通量可达  $314 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , BSA 截留率可达 95.0%, 断裂强度 22 MPa. 此外, 细中空纤维膜可在 0.6 MPa 压力以下稳定运行, 并可对自来水中的有机物深度脱除 49.30%.

**关键词:** 聚氯乙烯(PVC); 中空纤维膜; NIPS 法; 膜结构

**中图分类号:** TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0037-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.005

目前, 水处理技术有化学方法<sup>[1]</sup>、物理方法(如吸附)<sup>[2-3]</sup>、压力驱动膜技术、膜生物反应器(MBR)等<sup>[2,4-5]</sup>. 中空纤维膜具有自支撑能力, 已成为环境保护、资源回收、新能源产业等领域共性关键技术和传统产业升级的重要共性支撑, 被发达国家列入重点优先发展方向<sup>[6-7]</sup>. 中空纤维膜材料主要包括陶瓷、金属、金属氧化物、玻璃等无机材料和聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等有机材料<sup>[8]</sup>. 聚氯乙烯(PVC)已是微滤(MF)和超滤(UF)等多种过滤工艺的良好材料选择<sup>[8-11]</sup>. 其具有优良的物理化学性能和低廉的价格<sup>[12]</sup>, 有优异的热稳定性和较高的机械强度. 由于 PVC 膜的强疏水性, 膜污染是 PVC 膜应用的重要问题. 通过增加膜的亲水性, 可使其更耐污染<sup>[13]</sup>; 通过改变纺膜参数, 可控制膜尺寸, 扩大 PVC 膜的应用范围. Nguyen 等<sup>[14]</sup>制备了不同细直径的血液透析中空纤维膜, 以应用于不同的透析器;

Peng 等<sup>[15]</sup>研究了中空纤维膜尺寸对气体分离性能的影响, 发现增加中空纤维膜的尺寸会减小致密层的厚度, 从而影响膜的气体分离性能. 目前, PVC 中空纤维超滤膜逐渐被应用于饮用水净化. 自来水中约有 700 种有机物, 其中约 100 种为三致物质(致癌、致突变、致畸变), 如何对其有效脱除成为了制约饮用水净化技术的关键. 本研究制备了低成本、高强度与高填充面积 PVC 中空纤维膜, 并考察其对自来水中有机物的深度脱除性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及药品

试剂: 聚氯乙烯(PVC)、醋酸纤维素(CA)、聚乙二醇 400(PEG400)、正硅酸乙酯(TEOS)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二丁基二月桂酸锡(DBD)和牛血清白蛋白(BSA), 化学纯, 均购自上海泰坦科技有限公司.

收稿日期: 2023-05-30; 修改稿收到日期: 2023-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(22278132, 21978082)

第一作者简介: 蔡新宇(1997-), 男, 甘肃省白银市人, 硕士研究生, 研究方向为膜制备. \* 通讯作者, 许振良, E-mail: chemxuzl@ecust.edu.cn; 程 亮, E-mail: chengliang@ecust.edu.cn

引用本文: 蔡新宇, 张 凯, 王 露, 等. 纺膜参数对 PVC 中空纤维膜结构与性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 37-44.

Citation: Cai X Y, Zhang K, Wang L, et al. Effects of spinning membrane parameters on the structure and properties of PVC-CA hollow fiber membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 37-44.

仪器:电子天平;数显恒温水浴锅;数显恒温电动搅拌器;恒流泵。

## 1.2 PVC 中空纤维膜的制备

将 PVC 和 CA 在 60 ℃ 的烘箱内干燥 24 h 以上,并按一定配比配置铸膜液。在温度 85 ℃ 搅拌 24 h,搅拌均匀后静置脱泡 8 h 以上。采用 NIPS 法制备 PVC-CA 中空纤维膜,以 X(a) L(b) S(c) D(d) H(e) 形式进行命名,其中  $a$  代表芯液流速 (mL/min),  $b$  代表空气段距离 (cm),  $c$  代表收丝速率 (m/min),  $d$  代表芯液中 DMAc 的质量分数 (%),  $e$  代表芯液中 H<sub>2</sub>O 的质量分数 (%)。以 X0.5L2S4D95H05 为例,中空纤维膜的纺丝条件为:芯液流速 0.5 mL/min,空气段距离为 2 cm,收丝速率为 4 m/min,芯液中 DMAc 的质量分数为 95%, H<sub>2</sub>O 的质量分数为 5%。本实验中喷丝头内/外径为 0.7 mm/1.4 mm,喷丝头及纺丝筒预热温度为 70 ℃,外凝固浴为 25 ℃ 的去离子水。

## 1.3 膜的表征

中空纤维膜的内外径:利用场发射电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV) 表征膜表面与断面结构,测定膜的内外径,每种膜测试至少 3 个样品,取平均值,内外径分别记为  $d_i(\mu\text{m})$  和  $d_o(\mu\text{m})$ 。

纯水渗透通量:采用自制的中空纤维膜性能测试设备测量膜的渗透性能。纯水通量  $PWF$  [L/(m<sup>2</sup>·h)] 可由式(1)计算得到:

$$PWF = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中:  $V$  为时间  $t$  (h) 内通过膜组件的纯水体积 (L);  $A$  为膜组件的有效膜面积 (m<sup>2</sup>);  $t$  为测量时间 (h)<sup>[12]</sup>。

截留率:配置 500 μg/g 的牛血清白蛋白 (分子量 67 000 Da), 将预压过的膜接入测试管路, 0.1 MPa 压力下接得渗透液, 使用紫外分析仪测定原液和渗透液的吸光度, 通过式(2) 计算对应的 BSA 截留率  $R(\%)$ <sup>[12]</sup>:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_i}) \times 100\% \quad (2)$$

膜断面及表面形态:采用场发射电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV) 进行表征, 先将中空纤维膜在 60 ℃ 烘箱中干燥 24 h 以上, 利用液氮将膜淬断, 使用导电胶将膜贴于样品台上, 对样品喷金 60 s, 以此增加其导电性, 后将其放在电子显微镜下, 最后用二次电子成像来观察结构<sup>[12]</sup>。

机械性能:取 100 mm 长度的膜丝, 采用万能材料试验机 (QJ-210A) 测试膜的机械性能, 以 10 mm/min 的速率匀速拉伸, 直到膜丝断裂, 每个样品试验 3 次, 取平均值<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纺膜参数对膜内外径的影响

如图 1 纺膜参数对膜内径、外径及壁厚的影响所示, 制得的中空纤维膜最小内径为 310 μm, 最大内径为 733 μm。中空纤维膜的内径随芯液流量的增加而增大, 外径在芯液流量大于 1 mL/min 时, 基本保持不变[图 1(a)]。芯液流量因芯液恒流泵提供的压力增加, 在膜相转化之前导致中空纤维膜内径膨胀, 溶剂与非溶剂交换传质速率加快, 影响中空纤维膜的内径及壁厚, 对外径几乎没有影响。中空纤维膜的内径、外径随着空气段距离的增大而减小[图 1(b)]。其主要与聚合物从喷丝头挤出时的膜胀效应有关, 取决于铸膜液的黏弹性和在通过空气段时由重力引起的对中空纤维膜的拉伸作用, 随着空气段距离的增加, 初生中空纤维膜的质量增加, 重力的拉伸作用增大, 从而减小了中空纤维膜的尺寸。中空纤维膜的内外径、壁厚均随着收丝速率的增加而减小[图 1(c)], 其原因是增加收丝速率, 即增大了纺丝筒对中空纤维膜的拉伸作用, 增强了缠绕聚合物分子的定向作用, 从而减小了中空纤维膜的尺寸。中空纤维膜的内径、外径、壁厚均随着芯液中水质量分数的增加而减小[图 1(d)]。原因是随着芯液中水质量分数的增加, 中空纤维膜内表面相转化速率加快, 海绵状孔结构比率减少, 指状孔结构比率增多, 内、外表面均形成了致密皮层, 双皮层结构提高了中空纤维膜保持形状的能力。

### 2.2 PVC 中空纤维膜的机械强度

表 1 为不同纺膜条件对膜机械性能的影响, 如表 1 所示, 实验制得的中空纤维膜断裂强度最大为 22 MPa, 杨氏模量最大可达 450 MPa, 断裂伸长率最高至 107%。表 2 为不同 PVC 膜机械性能对比, 如表 2 所示, Xu 等<sup>[12]</sup> 制备的 PVC 中空纤维超滤膜断裂强度最佳为 4 MPa, 断裂伸长率最佳为 47%, 杨氏模量最佳为 157 MPa; 韩焕娜等<sup>[16]</sup> 制备的 PVC 中空纤维膜断裂强度为 12 MPa, 断裂伸长率为 10%; Behboudi 等<sup>[11]</sup> 制备的 PVC 中空纤维超滤膜断裂强度为 12 MPa, 断裂伸长率为 18%, 通过对比可知本次实验制得的膜力学性能优异。PVC 中空纤

维膜的力学性能除了与材料本身相关以外,还与其生成的表面致密皮层和断面海绵状孔结构有关,致

密皮层越厚,海绵状孔结构越多,指状孔结构越少,力学性能越好,抗变形能力越佳.

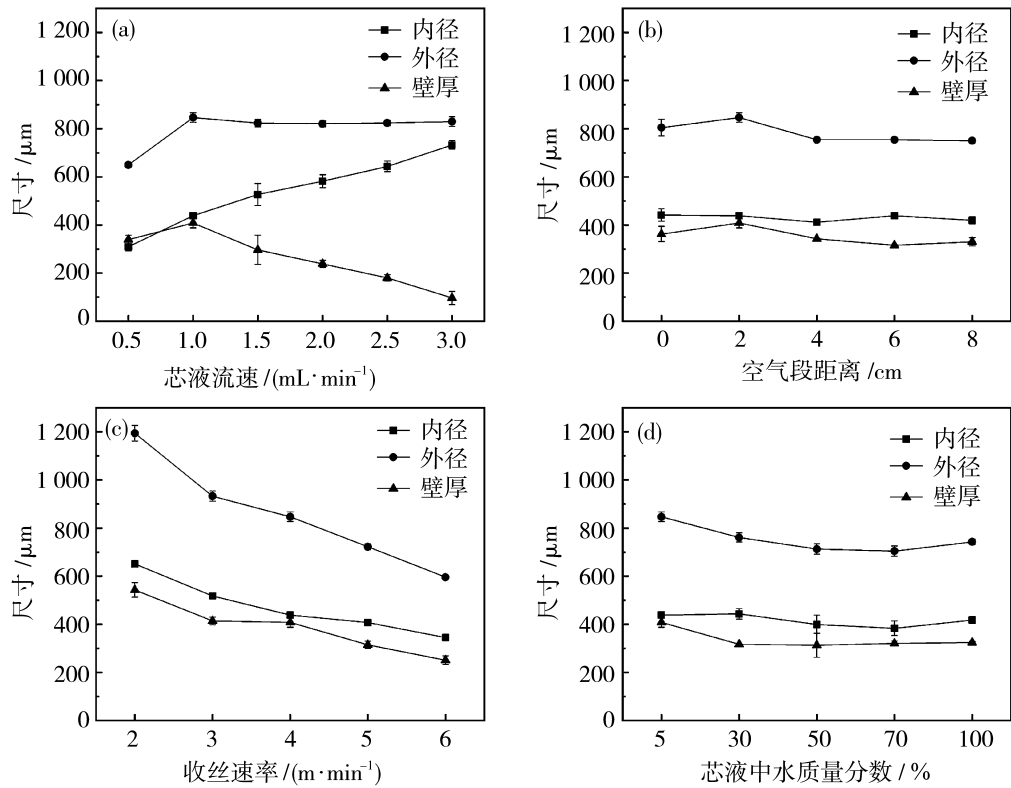


图 1 纺膜参数对膜内径、外径及壁厚的影响

Fig. 1 Effect of spinning film parameters on inner diameter, outer diameter and wall thickness of the film

表 1 不同纺膜条件对膜机械性能的影响

Table 1 Effect of different spinning conditions on membrane mechanical properties

| 膜编号 | 制备条件            | 断裂强度/MPa | 杨氏模量/MPa | 断裂伸长率/% |
|-----|-----------------|----------|----------|---------|
| M1  | X0, 5L2S4D95H05 | 9±0      | 177±28   | 37±4    |
| M2  | X1, 0L2S4D95H05 | 6±0      | 134±24   | 31±4    |
| M3  | X1, 5L2S4D95H05 | 7±0      | 155±21   | 28±4    |
| M4  | X2, 0L2S4D95H05 | 9±1      | 130±11   | 34±3    |
| M5  | X2, 5L2S4D95H05 | 11±0     | 220±55   | 44±5    |
| M6  | X3, 0L2S4D95H05 | 22±0     | 450±130  | 35±4    |
| M7  | X1, 0L0S4D95H05 | 7±0      | 138±30   | 33±2    |
| M8  | X1, 0L4S4D95H05 | 7±0      | 139±33   | 28±3    |
| M9  | X1, 0L6S4D95H05 | 8±1      | 110±4    | 31±4    |
| M10 | X1, 0L8S4D95H05 | 7±1      | 160±14   | 35±5    |
| M11 | X1, 0L2S2D95H05 | 4±0      | 115±22   | 22±3    |
| M12 | X1, 0L2S3D95H05 | 6±0      | 131±9    | 29±1    |
| M13 | X1, 0L2S5D95H05 | 9±1      | 172±7    | 37±6    |
| M14 | X1, 0L2S6D95H05 | 11±1     | 179±21   | 52±3    |
| M15 | X1, 0L2S4D95H05 | 6±0      | 134±24   | 31±4    |
| M16 | X1, 0L2S4D70H30 | 8±0      | 149±23   | 57±11   |
| M17 | X1, 0L2S4D50H50 | 9±0      | 178±22   | 69±4    |
| M18 | X1, 0L2S4D30H70 | 9±0      | 158±30   | 68±12   |
| M19 | X1, 0L2S4D0H100 | 9±0      | 144±22   | 107±6   |

表 2 不同 PVC 膜机械性能对比

Table 2 Comparison of mechanical properties of different PVC membranes

| 膜编号 | 断裂强度/MPa | 杨氏模量/MPa | 断裂伸长率/%              |
|-----|----------|----------|----------------------|
| M   | 22±0     | 450±130  | 35±4                 |
| S1  | 3±0      | 137±7    | 47±3                 |
| S2  | 4±0      | 157±10   | 34±2                 |
| S3  | 1±0      | 57±4     | 14±1                 |
| S4  | 1±0      | 53±4     | 17±1                 |
| S5  | 2±0      | 86±7     | 24±2                 |
| S6  | 2±0      | 95±9     | 11±1                 |
| S7  | 2±1      | 101±9    | 13±2                 |
| S8  | 2±0      | 101±6    | 14±1                 |
| S9  | 2±0      | 118±11   | 9±1 <sup>[12]</sup>  |
| S10 | 12       | —        | 10±0 <sup>[16]</sup> |
| S11 | 12       | —        | 18±0 <sup>[11]</sup> |

2.3 纺膜参数对膜结构和渗透性能的影响

2.3.1 芯液流量对膜结构和渗透性能的影响

固定空气段距离 2 cm、收丝速率 4 m/min 和芯液质量比  $m(\text{DMAc}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 95 : 5$ , 设置芯液流量分别为 0.5、1.0、2.0 mL/min, 考察芯液流量对膜结构和渗透性能的影响, 图 2 为芯液流量对膜渗透性能的影响, 图 3 为空气段距离对膜渗透性能的影响, 图 4 为芯液流量对膜结构的影响。

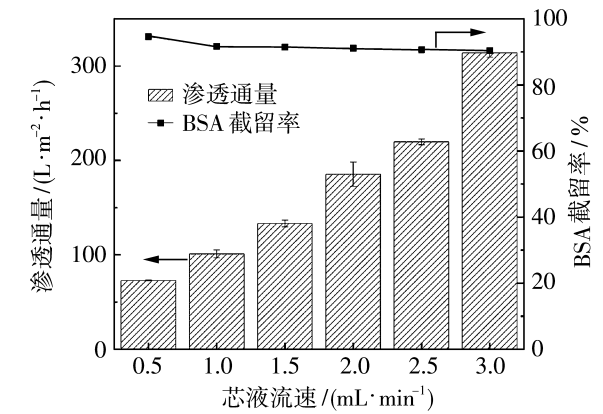


图 2 芯液流量对膜渗透性能的影响

Fig. 2 Effect of core fluid flow on permeability

由图 2 可知, 随芯液流量的增加, 所制备膜的渗透通量显著增加, BSA 截留率略有降低; 由图 4 可知, 所制备膜的内径增加, 壁厚减小. 原因是在膜外径不变的前提下, 此时增加芯液流量, 会将新生中空纤维膜向外推, 内侧边缘更为疏松, 渗透阻力减小. 同时, 膜断面的海绵状孔结构变薄直至消失转变为指状孔, 且指状孔结构孔径增大, 因为膜壁厚变小会使外凝固浴纯水对断面相转化的影响加剧, 芯液

中溶剂对膜断面相转化的影响减小, 从而发生瞬时相过程形成指状孔。

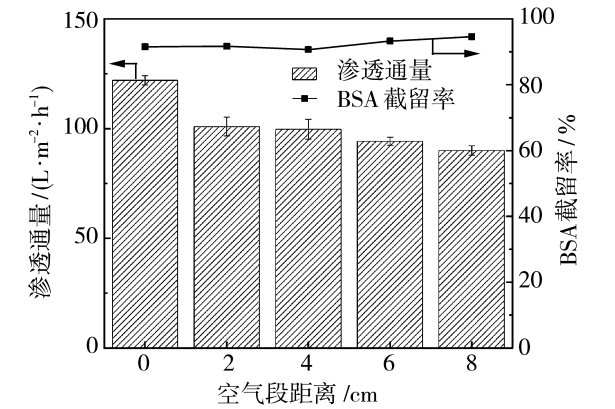
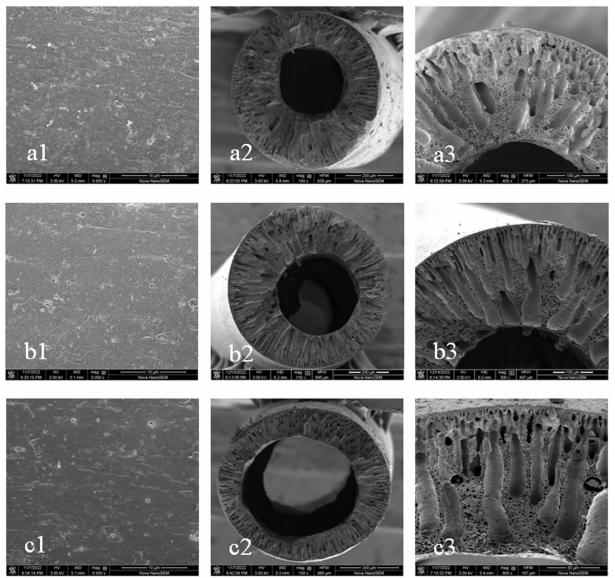


图 3 空气段距离对膜渗透性能的影响

Fig. 3 Effect of air gap distance on permeability



(a) X0.5L2S4D95H05; (b) X1.0L2S4D95H05;

(c) X2.0L2S4D95H05

图 4 芯液流量对膜结构的影响

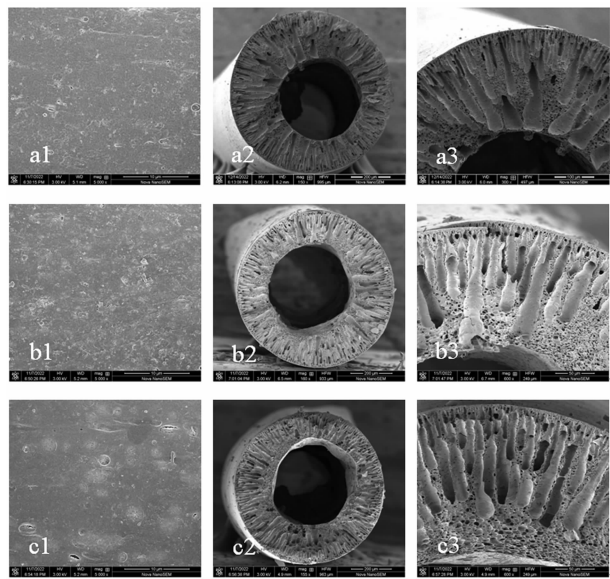
Fig. 4 Effect of core liquid flow on membrane structure

2.3.2 空气段距离对膜结构和渗透性能的影响

固定芯液流量 1 mL/min、收丝速率 4 m/min 和芯液质量比  $m(\text{DMAc}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 95 : 5$ , 设置空气段距离分别为 2、4、8 cm, 考察空气段距离对膜结构和渗透性能的影响, 图 3 为空气段距离对膜渗透性能的影响, 图 5 为空气段距离对膜结构的影响。

由图 3 可知, 随空气段距离的增加, 所制备膜的纯水通量下降, BSA 截留率降低; 由图 5 可知, 所制备膜的皮层变厚, 膜断面结构由指状孔变为海绵状孔. 这是因为在实验过程中, 虽然膜内径、外径保持

不变,但随着空气段距离的增加,增加了纺膜过程中中空纤维膜在空气段区域的停留时间,使中空纤维膜具有更紧密的分子堆积和更大的分子取向,溶剂在空气段挥发,发生延时分相过程.空气段距离的增加,使得膜外表面的有机溶剂与空气中的水蒸气有更久的接触时间,外凝固浴纯水对膜断面相转化的影响减小,芯液中溶剂对膜断面相转化的影响加剧,靠近芯液侧发生延时相转化过程,形成了海绵状孔.



(a) X1.0L2S4D95H05; (b) X1.0L4S4D95H05;  
(c) X1.0L8S4D95H05

图 5 空气段距离对膜结构的影响

Fig. 5 Effect of air gap distance on membrane structure

2.3.3 收丝速率对膜结构和渗透性能的影响

固定芯液流量 1 mL/min、空气段距离 2 cm 和芯液质量比  $m(\text{DMAc}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 95 : 5$ , 设置收丝速率分别为 2、4、6 m/min. 考察收丝速率对膜结构和渗透性能的影响,图 6 为收丝速率对膜渗透性能的影响,图 7 为收丝速率对膜微观结构的影响.

由图 6 可知,随收丝速率的增加,所制备膜的渗透通量增大,BSA 截留率降低;由图 7 可得,所制备膜断面的孔道数目增多,膜内径、外径及壁厚都有一定程度的减小.这是由于收丝速率的增加,增强了收丝滚筒对中空纤维膜的拉伸作用,收丝速率越快,中空纤维膜的结构越多孔,使得水分子有更多的孔道可以渗透,减小了渗透阻力,大分子物质更易通过.当收丝速率较小时,由于拉伸作用较小且中空纤维膜的膜壁较厚,内表面附近会形成海绵状孔,但随着收丝速率的增加,拉伸作用增强,膜断面形成了指

状孔.

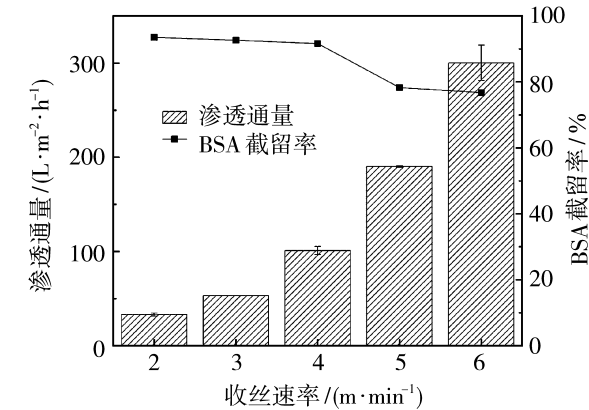
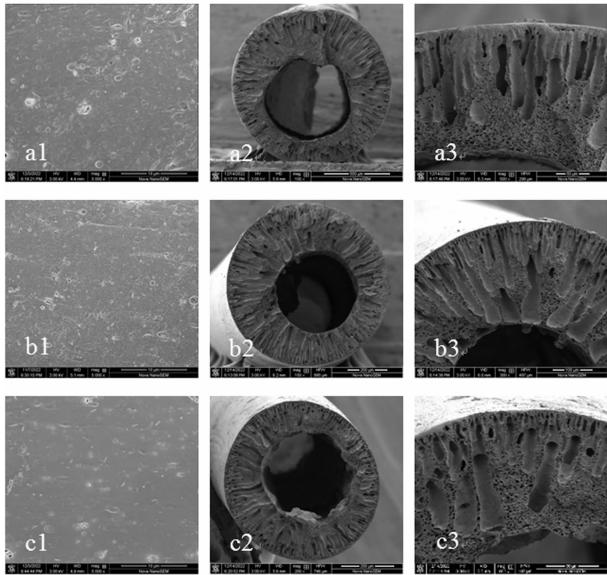


图 6 收丝速率对膜渗透性能的影响

Fig. 6 Effect of wire collection rate on permeability



(a) X1L2S2D95H05; (b) X1L2S4D95H05;  
(c) X1L2S6D95H05

图 7 收丝速率对膜微观结构的影响

Fig. 7 Effect of filament harvesting rate  
on membrane structure

2.3.4 芯液质量分数对膜结构和渗透性能的影响

固定芯液流量 1 mL/min、收丝速率 4 m/min 和空气段距离 2 cm, 设置芯液中水的质量分数分别为 5%、50%、100%. 考察芯液中水的质量分数对膜结构和渗透性能的影响,图 8 为芯液中水质量分数对渗透性能的影响,图 9 为芯液中水质量分数对膜结构的影响.

由图 8 可知,发现芯液中水质量分数的提升,所制得膜的纯水通量先增大后减小,BSA 截留率逐渐减小;由图 9 可得,中空纤维膜断面孔通道减少,并

由单层指状孔转变为双层指状孔. 因为芯液中水质量分数的提升会导致中空纤维膜内表面瞬时相相, 在内侧形成大通道的指状孔, 使膜的渗透通量得到显著提升, 但随着芯液中水质量分数的持续增加, 会使中空纤维膜内表面发生相转化, 在内表面形成致密皮层, 增大水的渗透阻力, 进而减小膜的渗透通量, 形成双层指状孔; 而在膜的整个断面, 由于芯液和外凝固浴中纯水的大量加入, 进一步发生瞬时相相过程, 外皮层变薄, 对大分子物质截留效果变差, 所以膜的 BSA 截留率逐渐降低.

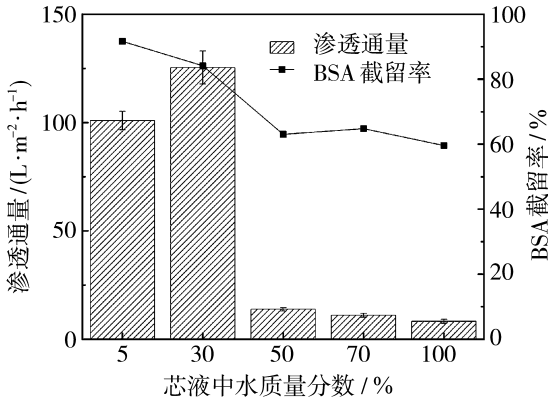
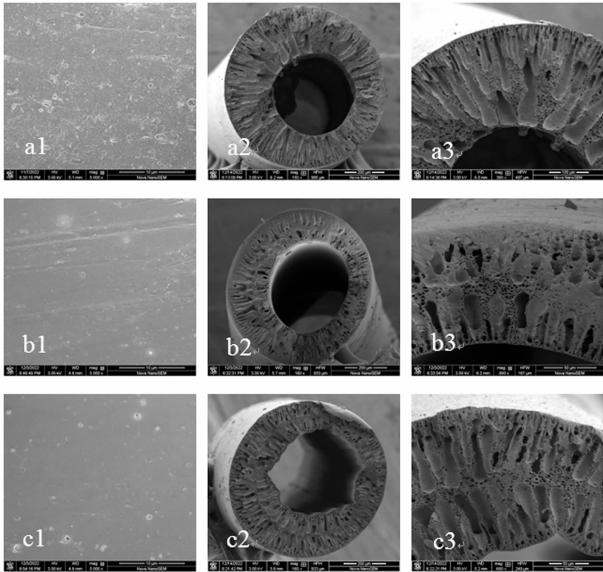


图 8 芯液中水质量分数对膜渗透性能的影响  
Fig. 8 Effect of the mass fraction of water in the core on permeability



(a) X1L2S4D95H05; (b) X1L2S4D50H50;  
(c) X1L2S4D0H100

图 9 芯液中水质量分数对膜结构的影响  
Fig. 9 Effect of the mass fraction of water in the core on the membrane structure

2.4 PVC 中空纤维膜和商业膜性能对比

将自制膜与商业膜接入同一测试管路, 管路渗透液为去离子水, 调整错流测试装置的初始压力表数值为 0.1 MPa, 按照每次 0.1 MPa 的压力对管路进行加压, 每次加压后, 预压中空纤维膜 30 min, 在每个压力节点下进行膜纯水通量和 BSA 截留率测试. 当发现膜出现破裂时, 停止实验并记录此时压力表数值为临界压力值.

图 10 和图 11 为不同压力下商业膜与自制膜 BSA 截留率和纯水通量. 由图 10 可知, 随着压力的增大, 膜的 BSA 截留率有所减小, 但均在 85.00% 以上. 由图 11 可知, 膜的纯水通量逐渐增加. 实验制得的 PVC 中空纤维膜在同等条件下, 可在 0.6 MPa 压力以下稳定运行, 而商业膜仅能在 0.3 MPa 压力以下稳定运行.

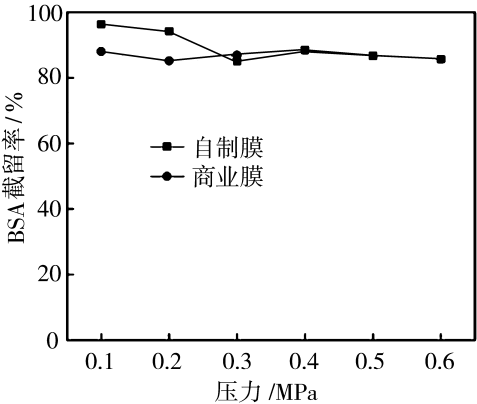


图 10 不同压力下的膜截留率对比  
Fig. 10 Comparison of retention rates under different pressures

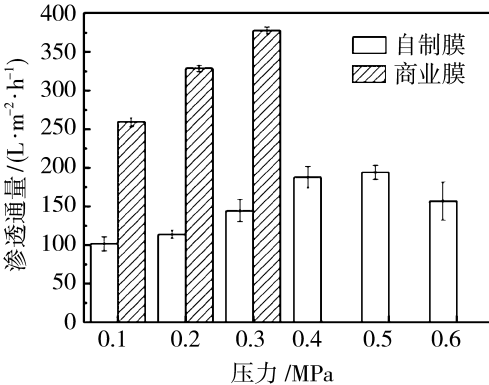


图 11 不同压力下的膜纯水通量对比  
Fig. 11 Comparison of pure water flux under different pressures

2.5 PVC 中空纤维膜深度脱除自来水中有有机碳

将自制膜和商业膜接入同一测试管路, 管路渗

透液为自来水,调整压力表数值为 0.1 MPa,每次测试预压时间为 30 min,每隔 24 h 接取一次截留液和渗透液,连续 7 d,测量纯水渗透通量,并计算通量恢复率,利用总有机碳分析仪 TOC 测试 7 d 中截留液和渗透液的总有机碳含量。

图 12 和图 13 为商业膜与自制膜通量恢复率和自来水中有机碳脱除率随时间的变化曲线。由图 12 可知,随着时间的推移,自制膜较商业膜具有更好的通量恢复率。由图 13 可知,自制膜可对自来水中有机碳进行深度脱除,脱除率最佳可达 49.30%。

表 3 为自制膜与商业膜部分性能对比。由表 3 可知,膜材料分别为 PVC 和 PVDF, PVC 的表面张力大于 PVDF,亲水性差于 PVDF,故商业膜的水接触角小于自制膜;但由于 PVC 价格低廉,自制膜在价格上更有优势,同时,自制膜的孔隙率远大于商业膜,在使用过程中,不易因为膜污染造成膜孔堵塞而大幅降低膜纯水通量,这也是自制膜的通量恢复率优于商业膜的原因。

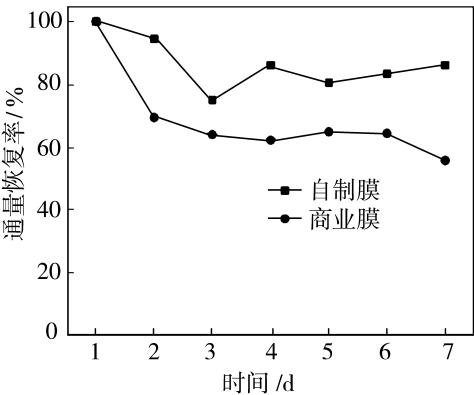


图 12 中空纤维膜和商业膜通量恢复率  
Fig. 12 Hollow fiber membrane and commercial membrane and flux recovery rate

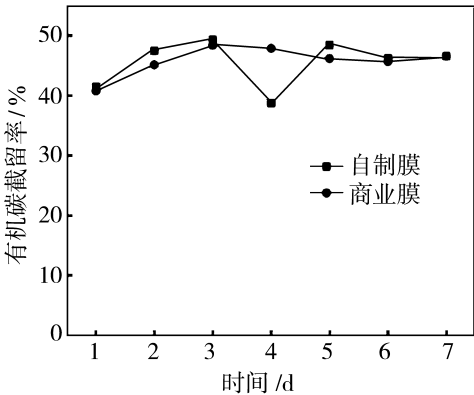


图 13 中空纤维膜和商业膜有机碳脱除率  
Fig. 13 TOC removal rate of hollow fiber membrane commercial membrane

表 3 自制膜与商业膜部分性能对比

Table 3 Partial performance comparison of self-made membranes and commercial membranes

| 膜名称 | 膜材料  | 膜材料表面张力/(N·m <sup>-1</sup> ) | 膜材料价格/( \$ · 100 g <sup>-1</sup> ) | 水接触角/(°) | 孔隙率 ε/% |
|-----|------|------------------------------|------------------------------------|----------|---------|
| 自制膜 | PVC  | 0.037 9                      | 12                                 | 98.5     | 82.06   |
| 商业膜 | PVDF | 0.031 6                      | 156                                | 91.5     | 56.87   |

3 结论

- 1) 制得了 PVC-CA 中空纤维膜,其最小内径为 310 μm,最大内径为 733 μm。膜性能可由纺膜参数的改变而进行调控;当芯液流速为 3.0 mL/min,空气段距离为 2 cm,收丝速率为 4 m/min,芯液中 DMAc 质量分数为 95%,H<sub>2</sub>O 质量分数为 5%时制备的膜纯水通量可达 314 L/(m<sup>2</sup> · h),BSA 截留率为 94.60%;断裂强度达 22 MPa,弹性模量高至 450 MPa。
- 2) 制得的 PVC-CA 中空纤维膜外表面均具有致密皮层,断面为海绵状孔、指状孔共存结构,且随着纺膜参数的改变,可对膜结构进行调控。
- 3) 所制的 PVC-CA 中空纤维膜的耐压能力强于商业膜,在最大 0.6MPa 的压力下仍能稳定运行,

截留率始终保持在 85.00%以上。使用寿命较好,运行 7 d 后,膜纯水通量并未下降,此外,能深度脱除自来水中的有机碳,脱除率最佳可达 49.30%。

参考文献:

[1] Gai H J, Liu X F, Feng B X, *et al.* An alternative scheme of biological removal of ammonia nitrogen from wastewater-highly dispersed Ru cluster @ mesoporous TiO<sub>2</sub> for the catalytic wet air oxidation of low-concentration ammonia[J]. Chem Eng J, 2021, 407: 127082.

[2] Abdullah N, Yusof N, LAU W J, *et al.* Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. J Ind Eng Chem, 2019, 76: 17—38.

[3] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. J Environ Manag, 2011, 92

- (3):407—418.
- [4] Judd S. The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment [M]//Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011.
- [5] 肖长发,何本桥,武春瑞,等.我国中空纤维膜技术与产业发展战略研究[J].中国工程科学,2021,23(2):153—160.
- [6] Ahmad A L, Otitoju T A, Ooi B S. Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance [J]. J Ind Eng Chem, 2019, 70: 35—50.
- [7] Mulder M. Basic principles of membrane technology, Springer Science & Business Media [M]//Springer Netherlands, 2012.
- [8] 王勤智,丛唯一,李广柱,等.中空纤维膜在污水处理中的应用[J].长春工程学院学报(自然科学版),2018,19(2):62—65,88.
- [9] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$  embedded PVC ultrafiltration membranes[J]. Chemical Eng Res Des, 2016, 114: 96—107.
- [10] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment[J]. J Membr Sci, 2017, 534: 18—24.
- [11] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles[J]. J Environ Chem Eng, 2018, 6(2): 1764—1773.
- [12] Xu J, Xu Z L. Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from PVC/additives/solvent[J]. J Membr Sci, 2002, 208(1/2): 203—212.
- [13] Jiang S H, Wang J, Wu J, *et al.* Poly(vinyl chloride) and poly(ether sulfone)-*g*-poly(ether glycol) methyl ether methacrylate blend membranes with improved ultrafiltration performance and fouling resistance[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(21): 2257—2266.
- [14] Nguyen T T, Jang K, Her N, *et al.* Fabrication of hollow fiber membranes with different inner diameters for enhanced uremic toxins removal in hemodialysis: Exploring from high-flux to high molecular weight retention onset classes[J]. J Membr Sci, 2022, 663: 121065.
- [15] Peng N, Chung T S. The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon hollow fiber membranes[M]//Hollow Fiber Membranes. Amsterdam: Elsevier, 2021: 187—205.
- [16] 韩焕娜. PVC 中空纤维膜的制备与性能研究[D].长沙:中南大学, 2014.

## Effects of spinning membrane parameters on the structure and properties of PVC-CA hollow fiber membrane

CAI Xinyu, ZHANG Kai, WANG Lu, CHENG Liang, WEI Yongming, YANG hu, MA Xiaohua, XU Zhenliang

(Joint State Key Laboratory of Chemical Engineering, Chemical Engineering Research Institute of East China University of Science and Technology, Membrane Science and Engineering R&D Center, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The PVC-CA hollow fiber membranes were prepared by the non-solvent-induced phase separation (NIPS) method using polyvinyl chloride (PVC) and cellulose acetate (CA) as membrane materials and by changing the spinning parameters. The characterization results showed that the hollow fiber membranes had a dense skin layer, a cross-sectional structure of sponge pores and finger pores, a pure water flux of  $314 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , a BSA retention rate of 95.0%, and a fracture strength of 22 MPa. In addition, the fine hollow fiber membranes could operate stably under 0.6 MPa pressure and could remove 49.30% of organic matter from tap water.

**Key words:** polyvinyl chloride (PVC); hollow fiber membrane; NIPS method; membrane structure