

## 一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法

### 技术领域

本发明涉及膜分离技术领域,具体为一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法。

### 背景技术

随着工业的快速发展和人口的迅速增长,经济发展迅猛的同时也带来了严重的水环境污染和淡水资源短缺问题。因此寻求各种方法生产清洁水刻不容缓,传统的水处理技术(离子交换、吸附、高级氧化等)存在着能耗大、操作复杂、易造成水资源二次污染等问题。相比之下,膜分离方法具备分离效率高,能耗低,操作简便,设备紧凑等优点,此技术已广泛应用于海水淡化,化工、食品、医药、电子等工业废水处理,市政污水处理,家用以及商用饮用水过滤处理等方面。

目前商品化的膜产品主要是卷式膜和中空纤维膜,卷式膜的生产工艺复杂,使用过程中对进水水质要求高,抗污染能力差、不容易清洗。相比之下中空纤维膜有装填密度高,组件结构紧凑且小型轻便,可以进行反冲洗,生产成本低于其他类型膜等诸多优势,因此中空纤维膜受到了更多的关注,更具有实际应用研究价值。

相比于孔径较大的中空纤维膜,具有致密选择层的中空纤维分离膜在实

际生活中的应用领域更广,现有的具有致密选择层的中空纤维分离膜主要采用复合法和直接纺丝法制备。其中复合法是指在超滤膜表面涂覆聚合物并交联或界面聚合得到具有致密选择层的膜。但是,这种层层涂布或多步界面聚合的生产工艺投资成本高,操作过程繁琐,生产效率低,所得膜由于涂层跟基膜的结合强度低不适合反冲洗。并且采用复合法制备具有致密选择层的中空纤维分离膜过程中不能直接涂覆或界面聚合,必须将超滤膜纤维用甘油干燥制成模组件后才能进行上述操作。直接纺丝法是以醋酸纤维素、聚乙烯亚胺、聚苯并咪唑、聚偏氟乙烯,聚醚砜等作为高分子膜材料,将其溶解在溶剂中并加入添加剂得到纺丝成膜体系,通过溶液相转化法纺丝成型得到中空纤维膜。这种方法的优点是整个过程可以实现连续化生产,生产效率高。其缺点在于受纺丝头构造以及工艺设计所限,制备的膜产品孔径分布不均匀,选择层厚度远大于复合法选择层的厚度,因此膜丝孔径较大,通量较低。

因此,有必要提出一种改进方法以克服现有技术缺陷。

## 发明内容

### (一) 解决的技术问题

针对现有技术的不足,本发明提供了一种具有致密选择层的中空纤维分离膜的制备方法,通过一步纺丝成型解决了复合法生产工艺投资成本高,操作过程繁琐,生产效率低,所得膜不适合反冲洗,孔径分布不均匀、成品率

低的问题。

## (二) 技术方案

为实现以上目的, 本发明通过以下技术方案予以实现: 一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法, 包括以下具体步骤:

S1、纺丝液的配制: 将膜材料、添加剂、有机溶剂投入到溶解罐内, 在温度  $T$  和转速  $r$  下搅拌时间  $t$  得到高分子聚合物料液, 然后将上述高分子聚合物料液置于脱泡釜、脱泡罐或泵体自带的料罐中, 利用真空或氮气压力方法静置脱泡一段时间, 直至膜材料完全溶解且没有气泡; 重复以上操作得到多种纺丝液;

S2、纺制中空纤维膜: 设置多通道纺丝头, 所述多通道纺丝头包括芯液通道、支撑层纺丝液通道及分离层纺丝液通道, 其中, 所述支撑层纺丝液通道及分离层纺丝液通道均包括一个或多个; 所述芯液通道尾端位于中心区域, 所述支撑层纺丝液通道及所述分离层纺丝液通道在所述芯液通道的末端与所述芯液通道形成交换区, 支撑层纺丝液和/或分离层纺丝液在所述交换区进行充分的化学交联后进入凝胶池; 将步骤 S1 预处理得到的多种无杂质无气泡纺丝液按一定比例同时经所述多通道纺丝头挤出, 然后在一定的芯液流速和空气段距离条件下进入溶液池中进行凝固浴相变, 固化成初始态膜, 随后进一步完成溶剂交换, 最后进行进一步的清洗, 得到膜丝中间体并缠绕

到收丝辊上；

S3、后处理：将 S2 中的膜丝中间体置于后处理池中进行加热定型，之后再使用定形剂（如甘油）来对所述膜丝中间体进行保孔处理，制得湿膜，对所述湿膜进行干燥处理以后得到具有致密选择层的中空纤维分离膜。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S1 中“将膜材料、添加剂、有机溶剂投入到溶解罐内”具体为：取质量份的膜材料 10-35 份，添加剂 10-50 份，有机溶剂 30-80 投入到溶解罐内。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S1 中的所述膜材料为高分子材料，所述膜材料为聚偏氟乙烯、聚醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚二甲基硅氧烷、聚苯并咪唑、聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯亚胺、醋酸纤维素等中的至少一种。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S1 中的所述添加剂为造孔剂和/或增稠剂，所述添加剂为聚乙二醇、二甘醇(DEG)、乙二醇 (EG)、聚乙烯吡咯烷酮、氯化锂和溴化锂中的至少一种。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S1 中的所述有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的一种。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S1 中，温度 T 为室温至 80℃；转速 r 为 20-300r/min；时间 t 为 12-48 小时。

作为一种优选的技术方案，所述步骤 S2 中溶液池包括相互连通的一号

溶液池、二号溶液池及三号溶液池,所述一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池内有流动的水,水从所述一号溶液池流经所述二号溶液池后进入所述三号溶液池并从所述三号溶液池流出;所述一号溶液池内设置有加热装置和连续进水均布挡板;所述二号溶液池及所述三号溶液池内均设置有加热装置;在所述一号溶液池内进行凝固浴相变,固化成初始态膜,在所述二号溶液池进一步完成溶剂交换,在所述三号溶液池进行进一步清洗,得到膜丝中间体并缠绕到收丝辊上。

作为一种优选的技术方案,所述步骤 S2 中多种无杂质无气泡纺丝液包括支撑层纺丝液及分离层纺丝液,所述支撑层纺丝液的质量分数为 80-100,所述分离层纺丝液的质量分数为 0-20;所述支撑层纺丝液包括一种或多种支撑层纺丝液,所述分离层纺丝液包括一种或多种分离层纺丝液;所述芯液流速为 1-30ml/min,所述空气段距离为 0-40cm。

作为一种优选的技术方案,所述步骤 S2 中,所述溶液池中的水温为室温至 80℃。

作为一种优选的技术方案,所述步骤 S3 中的加热定型的温度为室温至 120℃,时长为 0-18h。

### **(三) 有益效果**

本发明提供了一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法。具备以

下有益效果：

1、本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，在干湿法纺丝生产线上一步相变成型得到了具有致密选择层的中空纤维分离膜，缩短了生产工艺流程的同时减少了工艺设备投资以及化学试剂的消耗费用，易于工业化生产。

2、本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，将制得的纺丝液按特定比例从多通道纺丝头内挤出，在纺丝的同时进行相转化以及界面交联，不仅允许相变前的分离层纺丝液在支撑层的界面实现液体状态下在线化学交联形成致密的选择层，而且由于相变前的材料还处在液相，这让交联更容易发生，也更加充分，进而使得分离层与支撑层不易脱离，通过本发明的方法可以一步完成具有致密选择层的中空纤维分离膜的制备，制得的中空纤维膜致密性可调，不会发生膜丝的分层现象。本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法的膜产品成品率可达 99%以上。

3、本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法通用性好，对膜材料没有特殊要求及限定，可以根据实际的膜产品需求，通过选择合适的高分子膜材料，有机溶剂以及添加剂的种类和浓度，调节纺丝工艺参数，可获得孔径分布均匀，具有薄且致密选择层的中空纤维膜。并且，通过调整纺丝液的组成和纺丝工艺参数，可以调节中空纤维膜的通量和截留分子

量，制备出适用于多种应用场景（渗透汽化，气体分离，超滤，纳滤，反渗透，膜蒸馏，正渗透）的具有致密选择层的中空纤维分离膜，因此，通过本发明的方法制得的中空纤维膜种类多样，用途广泛。

4、作为优选方案，本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，还可以通过特殊的溶液池的设计，设置有一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池，水先从一号溶液池的底部往上移并溢入二号溶液池内，然后再从二号溶液池底部进入三号溶液池内，最后从三号溶液池流出，避免现有技术溶液池中静态水的浓度随着溶剂置换的时间推移而导致浓度升高，进而影响膜产品性能的情况，保证了溶剂交换过程溶液浓度的稳定性，得到的膜产品性能也更稳定。

## 附图说明

图 1 为本发明所提出的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法具体实施方式的生产流程图；

图 2 为本发明所提出的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法具体实施方式中多通道纺丝头结构示意图。

## 具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而

不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

如图 1 所示，本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，包括以下步骤：

S1、纺丝液的配制：将膜材料、添加剂、有机溶剂投入到溶解罐内，在温度  $T$  和转速  $r$  下搅拌时间  $t$  得到高分子聚合物料液，然后将上述高分子聚合物料液置于脱泡釜、脱泡罐或泵体自带的料罐中，利用真空或氮气压力方法静置脱泡一段时间，直至膜材料完全溶解且没有气泡；重复以上操作得到多种纺丝液。为了保证膜材料完全溶解并且没有气泡，在生产加工过程中，真空或氮气压力方法静置脱泡的时间一般为 12-24h。

S2、纺制中空纤维膜：如图 2 所示，设置多通道纺丝头，所述多通道纺丝头包括芯液通道 1、支撑层纺丝液通道 2 及分离层纺丝液通道 3，其中，所述支撑层纺丝液通道 2 及分离层纺丝液通道 3 均可以设置一个或多个；所述芯液通道 1 位于中心区域，所述支撑层纺丝液通道 2 及所述分离层纺丝液通道 3 在所述芯液通道的末端与所述芯液通道形成交换区，支撑层纺丝液和/或分离层纺丝液在所述交换区进行充分的化学交联后经进入凝胶池；将步骤 S1 预处理得到的多种无杂质无气泡纺丝液按一定比例同时经所述多通道纺丝头挤出，然后在一定的芯液流速和空气段距离条件下进入溶液

池中进行凝固浴相变，固化成初始态膜，随后进一步完成溶剂交换，最后进行进一步的清洗，得到膜丝中间体并缠绕到收丝辊上。芯液为有机溶剂与水按比例混合可得。生产时，纺丝液、芯液共同经过多通道的纺丝头挤出，纺丝液需要用到精密齿轮泵，柱塞泵，隔膜泵中的一种提供一定的压力驱动，保证料罐中的纺丝液在压力驱动下进入到纺丝头；由于芯液的流速决定本发明一种具有致密选择层的中空纤维分离膜的成型，因此芯液从纺丝头的挤出采用精密计量泵，无需提供很大的挤出压力，但是需要精确地控制芯液流速。通常，在多通道纺丝头设置时，芯液通道在最内层，支撑层纺丝液通道设置在中间层，分离层纺丝液通道设置在最外层，本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法设置的多通道纺丝头设计可以保证用于制备支撑层的支撑层纺丝液和制备分离层的分离层纺丝液分别通过不同的通道注入，纺丝液在喷头处与芯液开始进行溶剂交换，可一步成型，由于相变前的材料还处在液相，这让交联更容易发生，也更加充分，进而使得分离层与支撑层不易脱离，避免了膜丝的分层现象。图 2 中示出的多通道纺丝头结构，分离层纺丝液通道包括两个，即分离层纺丝液通道 3 及第二分离层纺丝液通道 4，应当知晓，图 2 仅为示出多通道纺丝头的结构，其支撑层纺丝液通道 2 及分离层纺丝液通道 3 的数量不用于限定本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法设置的多通道纺丝头中支撑层纺丝液通道及

分离层纺丝液通道的具体数量。

S3、后处理：将 S2 中的膜丝中间体置于后处理池中进行加热定型，之后再使用定形剂（如甘油）来对所述膜丝中间体进行保孔处理，制得湿膜，对所述湿膜进行干燥处理以后得到具有致密选择层的中空纤维分离膜。在实际生产时，在加热定型后，可以根据本发明一种具有致密选择层的中空纤维分离膜是否对亲水性有要求添加亲水化处理的步骤，若对亲水性要求较高，则可以在加热定型之后进行亲水化处理，提高膜产品的抗污染性。

本发明的制备方法，纺丝液制备完成后，通过多通道的纺丝头挤出，多通道的纺丝头可以包括 3-5 通道甚至更多，根据需要设置芯液通道、一个或多个支撑层纺丝液通道、一个或多个分离层纺丝液通道等，多个支撑层纺丝液通道的多种支撑层纺丝液可进行化学交联，多个分离层纺丝液通道的多种分离层纺丝液也可进行化学交联，支撑层纺丝液通道及分离层纺丝液通道最终与芯液通道形成一个交换区，通道内的液体进行在线化学交联后进入凝胶池，通过溶剂交换预成型得到中空纤维初生膜。通过采用一体化设计可以保证用于制备支撑层的纺丝液和制备分离层纺丝液分别通过不同的通道注入，之后纺丝液在喷头处与芯液开始进行溶剂交换，可一步成型，由于相变前的材料还处在液相，这让交联更容易发生，也更加充分，进而使得分离层与支撑层不易脱离，避免了膜丝的分层现象。本实施例中，溶液池包括相互

连通的一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池，所述一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池内有流动的水，水从所述一号溶液池流经所述二号溶液池后进入所述三号溶液池并从所述三号溶液池流出；在所述一号溶液池内进行凝固浴相变，固化成初始态膜，在所述二号溶液池进一步完成溶剂交换，在所述三号溶液池进行进一步清洗，得到膜丝中间体并缠绕到收丝辊上。在实际加工过程中，初始态膜在一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池内均会进行溶剂交换，本申请中对一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池的功能描述仅为限定各溶液池的主要作用，不对各溶液池内发生的其他反应进行限定。本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，设置有一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池，水先从一号溶液池的底部往上移并溢入二号溶液池内，然后再从二号溶液池底部进入三号溶液池内，最后从三号溶液池流出，保证了溶剂交换过程溶液浓度的稳定性，溶液池内流动的水可以避免现有技术溶液池中静态水的浓度随着溶剂置换的时间推移而导致浓度升高，进而影响膜产品性能的情况，本发明的制备方法得到的膜产品性能更加稳定。在实际应用中，本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法的溶液池也可以设置为一个或多个溶液池，该溶液池内设置有流动的水溶液，水流低进高出，也可以实现本发明技术效果，不影响本发明优点体现。

在实际生产过程中，膜材料、添加剂、有机溶剂为膜生产领域常用的材

料，其材料和配比可以根据膜产品的实际需求进行添加。膜材料、添加剂、有机溶剂的质量分数可以为：膜材料 10-35 份，添加剂 10-50 份，有机溶剂 30-80 份。膜材料、添加剂、有机溶剂的材料可以根据需要进行选择，例如，膜材料为聚偏氟乙烯、聚醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚二甲基硅氧烷、聚苯并咪唑、聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯亚胺、醋酸纤维素等高分子材料中的至少一种；添加剂为聚乙二醇、二甘醇(DEG)、乙二醇 (EG)、聚乙烯吡咯烷酮、氯化锂和溴化锂等造孔剂或增稠剂中的至少一种；有机溶剂为 (NMP)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF) 等有机溶剂中的一种。当然，以上仅为举例，也可以根据实际生产需求选择其他膜材料、添加剂、有机溶剂的材料，均不影响本发明的优点体现，属于本发明权利要求 1 的保护范围。在生产过程中，也可以根据需求调节纺丝液配置工艺，例如，上述步骤 S1 中，温度 T 设置为室温至 80℃；转速 r 设置为 20-300r/min；时间 t 设置为 12-48 小时。

为了进一步优化溶液池设计，本实施例的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法中，一号溶液池的深度与二号溶液池及三号溶液池的深度相同，同时，在一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池内设置加热装置，以确保三个溶液池内水的温度保持在室温至 80℃，使溶剂交换过程效率最大化，提升溶剂交换的效果。一号溶液池中还设置有连续进水均布挡板，连续

进水均布挡板可以进一步优化溶液池内水溶液的流动性,防止水流过急引起的波动对相变过程造成影响。本实施例中的三个溶液池的对应设置可以进一步提升水溶液浓度的稳定性,确保一到三号溶液池溶液的浓度波动不大,进一步保证膜制造工艺过程中相变过程及溶剂交换过程的稳定性和效果。

在生产过程中,可以根据膜产品的需求及应用领域通过调节纺丝液的组成和纺丝工艺参数,可以调节中空纤维膜的通量和截留分子量,制备出适用于多种应用场景(渗透汽化,气体分离,超滤,纳滤,反渗透,膜蒸馏,正渗透)的具有致密选择层的中空纤维分离膜。例如,纺丝液包括支撑层纺丝液及分离层纺丝液,支撑层纺丝液的质量分数可以为 80-100,分离层纺丝液的质量分数可以为 0-20。由于本实施例的纺丝头包括 3-5 通道甚至更多,设置有芯液通道、一个或多个支撑层纺丝液通道、一个或多个分离层纺丝液通道,因此,支撑层纺丝液和分离层纺丝液均可以包括一种或多种。如图 1 所示,本实施例中,支撑层纺丝液包括支撑层纺丝液 A 和支撑层纺丝液 B,分离层纺丝液包括分离层纺丝液 C 及分离层纺丝液 D,在实际应用中,可以根据膜的需求针对性调整纺丝头的通道数以及支撑层和分离层纺丝液的种类及数量。步骤 S2 中芯液流速为 1-30 ml/min,纺丝头与一号溶液池的空气段距离为 0-40cm。步骤 S3 中,加热定型的温度为室温至 120℃,时长为 0-18h。

## 实施例 1:

步骤 S1 中的膜材料为聚偏氟乙烯、聚酰亚胺, 添加剂为聚乙二醇 (PEG), 有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 质量分数为: 膜材料 20 份, 添加剂 14 份, 有机溶剂 66 份。温度 T 为 65°C, 转速 r 为 60r/min, 时间 t 为 24 h。

步骤 S2 中, 无杂质无气泡纺丝液包括聚偏氟乙烯纺丝液、聚酰亚胺纺丝液, 各纺丝液混合的比例为 5: 1, 所述纺丝混合液流速为 15ml/min, 芯液流速为 7.5ml/min, 所述空气段距离为 5cm。一号溶液池中的凝固浴温度为 35°C。

步骤 S3 中, 加热定型的温度为 80°C, 时长为 8h。

通过步骤 S1、S2、S3 制得具有致密选择层的中空纤维分离膜。

## 实施例 2:

步骤 S1 中的膜材料为聚醚砜、聚丙烯腈、聚苯并咪唑, 添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 有机溶剂为 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC), 质量分数为: 膜材料 25 份, 添加剂 30 份, 有机溶剂 45 份。温度 T 为 50°C, 转速 r 为 240r/min, 时间 t 为 12 h。

步骤 S2 中, 无杂质无气泡纺丝液包括聚醚砜纺丝液、聚丙烯腈纺丝液及聚苯并咪唑纺丝液, 各纺丝液混合的比例为 4: 3: 1, 所述纺丝混合液流

速为 12ml/min, 所述芯液流速为 5ml/min, 所述空气段距离为 10cm。一号溶液池中的凝固浴温度为 40°C。

步骤 S3 中, 加热定型的温度为 120°C, 时长为 12h。

通过步骤 S1、S2、S3 制得具有致密选择层的中空纤维分离膜。

实施例 3:

步骤 S1 中的膜材料为聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯亚胺, 添加剂为氯化锂 (LiCl), 有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 质量分数为: 膜材料 18 份, 添加剂 30 份, 有机溶剂 52 份。温度 T 为 80°C, 转速 r 为 150r/min, 时间 t 为 48h。

步骤 S2 中, 无杂质无气泡纺丝液包括聚丙烯腈纺丝液、醋酸纤维素纺丝液、聚二甲基硅氧烷纺丝液、聚乙烯亚胺纺丝液, 各纺丝液混合的比例为 5: 3: 1:1, 所述纺丝混合液流速为 20ml/min, 所述芯液流速:10ml/min, 所述空气段距离为 15cm。一号溶液池中的凝固浴温度为 50°C。

步骤 S3 中, 加热定型的温度为 50°C, 时长为 18h。

通过步骤 S1、S2、S3 制得具有致密选择层的中空纤维分离膜。

对实施例 1、2、3 制得的具有致密选择层的中空纤维分离膜统计如下表:

## 说明书

|       | 膜材料                          | 成膜类型 | 膜产品成品率 |
|-------|------------------------------|------|--------|
| 实施例 1 | 聚偏氟乙烯、聚酰亚胺                   | 纳滤膜  | 99.5%  |
| 实施例 2 | 聚醚砜、聚丙烯腈、聚苯并咪唑               | 正渗透膜 | 99.3%  |
| 实施例 3 | 聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚二甲基<br>硅氧烷、聚乙烯亚胺 | 反渗透膜 | 99.2%  |

从上表可知,本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜的制备方法,通过纺丝液在干湿法纺丝生产线上一步相变成型得到了具有致密选择层的中空纤维分离膜,缩短了生产工艺流程的同时,通用性好,可以根据实际生产需要调整膜材料、添加剂、有机溶剂及配置工艺,并且,通过调节纺丝液的组成和纺丝工艺参数,可以调节中空纤维膜的通量和截留分子量,制备出适用于多种应用场景(渗透汽化,气体分离,超滤,纳滤,反渗透,膜蒸馏,正渗透)的具有致密选择层的中空纤维分离膜,并且,膜产品成品率均高于 99%。本发明的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法具有生产成本低、生产效率高、通用性好、成品率高的优点。

尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

1. 一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：包括以下具体步骤：

S1、纺丝液的配制：将膜材料、添加剂、有机溶剂投入到溶解罐内，在温度  $T$  和转速  $r$  下搅拌时间  $t$  得到高分子聚合物料液，然后将上述高分子聚合物料液置于脱泡釜、脱泡罐或泵体自带的料罐中，利用真空或氮气压力方法静置脱泡一段时间，直至膜材料完全溶解且没有气泡；重复以上操作得到多种纺丝液；

S2、纺制中空纤维膜：设置多通道纺丝头，所述多通道纺丝头包括芯液通道、支撑层纺丝液通道及分离层纺丝液通道，其中，所述支撑层纺丝液通道及分离层纺丝液通道均包括一个或多个；所述芯液通道尾端位于中心区域，所述支撑层纺丝液通道及所述分离层纺丝液通道在所述芯液通道的末端与所述芯液通道形成交换区，支撑层纺丝液和/或分离层纺丝液在所述交换区进行充分的化学交联后进入凝胶池；将步骤 S1 预处理得到的多种无杂质无气泡纺丝液按一定比例同时经所述多通道纺丝头挤出，然后在一定的芯液流速和空气段距离条件下进入溶液池中进行凝固浴相变，固化成初始态膜，随后进一步完成溶剂交换，最后进行进一步的清洗，得到膜丝中间体并缠绕到收丝辊上；

S3、后处理：将 S2 中的膜丝中间体置于后处理池中进行加热定型，之

后再使用定形剂来对所述膜丝中间体萃取进行保孔处理，制得湿膜，对所述湿膜进行干燥处理以后得到具有致密选择层的中空纤维分离膜。

2.根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：所述步骤 S1 中“将膜材料、添加剂、有机溶剂投入到溶解罐内”具体为：取质量份的膜材料 10-35 份，添加剂 10-50 份，有机溶剂 30-80 份投入到溶解罐内。

3. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：所述步骤 S1 中的所述膜材料为高分子材料，所述膜材料为聚偏氟乙烯、聚醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚二甲基硅氧烷、聚苯并咪唑、聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯亚胺、醋酸纤维素中的至少一种。

4.根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：所述步骤 S1 中的所述添加剂为造孔剂和/或增稠剂，所述添加剂为聚乙二醇（PEG）、二甘醇(DEG)、乙二醇（EG）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、氯化锂（LiCl）、溴化锂（LiBr）中的至少一种。

5.根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：所述步骤 S1 中的所述有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、四氢呋喃（THF）等有机溶剂中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法, 其特征在于: 所述步骤 S1 中, 温度 T 为室温至 80°C; 转速 r 为 20-300r/min; 时间 t 为 12-48 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法, 其特征在于: 所述步骤 S2 中溶液池包括相互连通的一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池, 所述一号溶液池、二号溶液池及三号溶液池内有流动的水, 水从所述一号溶液池流经所述二号溶液池后进入所述三号溶液池并从所述三号溶液池流出; 所述一号溶液池内设置有加热装置和连续进水均布挡板; 所述二号溶液池及所述三号溶液池内均设置有加热装置; 在所述一号溶液池内进行凝固浴相变, 固化成初始态膜, 在所述二号溶液池进行溶剂交换, 在所述三号溶液池进行进一步清洗, 得到膜丝中间体并缠绕到收丝辊上。

8. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法, 其特征在于: 所述步骤 S2 中多种无杂质无气泡纺丝液包括支撑层纺丝液及分离层纺丝液, 所述支撑层纺丝液的质量分数为 80-100, 所述分离层纺丝液的质量分数为 0-20; 所述支撑层纺丝液包括一种或多种支撑层纺丝液, 所述分离层纺丝液包括一种或多种分离层纺丝液; 所述芯液流速为 1-30ml/min, 所述空气段距离为 0-40cm。

9. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备

方法，其特征在于：所述步骤 S2 中，所述溶液池中的水温为室温至 80℃。

10. 根据权利要求 1 所述的一种具有致密选择层的中空纤维分离膜制备方法，其特征在于：所述步骤 S3 中的加热定型的温度为室温至 120℃，时长为 0-18h。