

DOI: 10.19479/j.2095-719x.2501047

中空纤维纳滤膜功能层改性方法及应用

崔熙, 张文娟, 张宇峰, 张蕊

(天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384)

摘要: 中空纤维膜具有许多优点, 包括高填充密度和低比表面积, 低制造成本和工艺可行性且在几何形状上具有低污染倾向和有效的液压清洗可能性等优点. 在这篇综述中概述了纳滤膜制备过程中热门的新工艺和新应用, 以及中空纤维纳滤膜在水的软化、染料去除、新型污染物去除(如抗生素、持久性有机污染物等)等领域进行的应用研究. 除了城市废水和饮用水工艺之外, 需要关注工业应用, 在一定条件下选择性分离某些物质或选择性回收特定的资源. 同时笔者根据中空纤维纳滤膜目前面临的挑战对其应用前景进行了展望.

关键词: 中空纤维纳滤膜; 界面聚合; 改性

中图分类号: TQ051.89

文献标志码: A

文章编号: 2095-719X(2025)01-0047-08

Modification Method and Application of Hollow Fiber Nanofiltration Membrane Functional Layer

CUI Xi, ZHANG Wenjuan, ZHANG Yufeng, ZHANG Rui

(School of Environmental and Municipal Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: Hollow fiber membranes have many advantages, including high filling density and low specific surface area, low manufacturing cost and process feasibility, low contamination tendency in geometry, and effective hydraulic cleaning possibilities. This paper reviews the hot new processes and applications of nanofiltration membranes the application research of hollow fiber nanofiltration membranes in the fields of water softening, dye removal, and removal of novel pollutants (such as antibiotics, persistent organic pollutants, etc.). In addition to municipal wastewater and drinking water processes, attention should be paid to industrial applications, where certain substances are selectively separated or specific resources are selectively recovered under certain conditions considering the challenges of hollow fiber nanofiltration membranes, the paper also discusses the application prospects.

Key words: hollow fiber nanofiltration membrane; interface aggregation; modification

虽然纳滤(NF)膜自1980年初问世^[1],但直到最近,学术界和工业界才开始越来越重视这些用于水处理过程的膜. NF膜提供了一种半选择性屏障,其选择性介于致密反渗透(RO)膜和超滤膜(UF)之间. 反渗透膜甚至可以保留最小的溶质来淡化海水,超滤膜可以有效去除细菌、病毒和总悬浮固体(TSS),纳滤膜可以选择性去除特定溶质或以较低的能耗净化水^[2-3]. 对于许多新兴过程, NF的这种半渗透性也达到了过滤光谱中的最低点.

NF膜的有效孔径在1~5 nm之间并且纳滤膜表面一般呈荷电性,对于单价盐和多价盐的分离和小分子有机物有良好的筛分效果. 中空纤维纳滤膜结合了纳

滤膜和中空纤维膜的优点,其呈自支撑结构,具有填充密度高、耐污染性强、回收率高和更换成本低等优势^[4-5].

中空纤维纳滤膜一般由功能层和支撑层组成,一般在基膜上通过界面聚合法、涂敷法、化学交联法、层层自组合法、表面接枝法等方法制备功能层. 本文综述主要介绍了不同功能层的改性方法和一些中空纤维纳滤膜的应用和展望.

1 中空纤维纳滤膜功能层改性方法

1.1 界面聚合法

界面聚合法(IP)制备中空纤维纳滤膜主要是利用

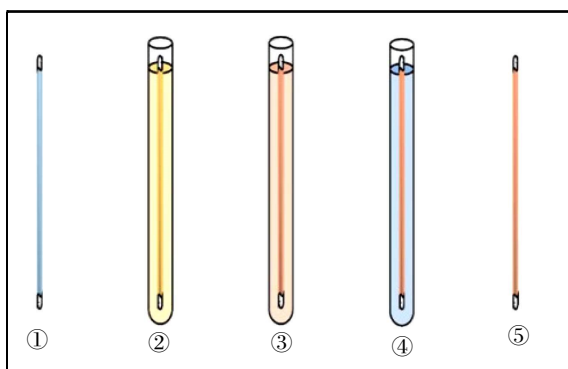
收稿日期: 2023-07-05; 修订日期: 2023-07-18

作者简介: 崔熙(1999—),男,云南曲靖人,天津城建大学硕士生

通讯作者: 张文娟(1987—),女,副教授,博士,研究方向为膜法水处理. E-mail: wenjuanvivian@126.com.

水相和油相中的功能单体在界面处聚合反应,并在支撑基膜上形成致密分离层.常见的界面聚合反应类型有多元胺作为水相单体,与作为油相单体的多元酰氯反应^[6].

为了满足工业应用的需要,必须解决 TFC 纳滤膜在长期运行中耐污染性差的问题.提高膜的亲水性,引入亲水性单体是有效缓解膜污染的方式之一. Huang 等^[7]采用 2,21-联苯胺二磺酸(BDSA)和哌嗪(PIP)混合水相单体,在 PES 基膜上通过 IP 制备了一种磺化聚酰胺纳滤(NF)中空纤维膜.制备过程如图 1 所示.所制备 NF 膜在 0.4 MPa 压力下具有 49.1 L/(m²·h)的纯水通量和 95.5%的 Na₂SO₄ 截留率.且 TFC 纳滤膜具有良好的防污性能.



注:①-(PES)基膜;②-在水溶液中浸泡 5 min 后,用气刀吹走外表面液滴;③-用气刀吹过后,将其浸入有机溶液中,与 TMC 进行 IP;④-将膜浸入正己烷中 30 s,以清洗未反应的 TMC;⑤-垂直悬挂 3 h.

图 1 NF 膜制备工艺图

正电的纳滤膜的制备对于有效的锂和镁分离具有重要意义.近年来,使用界面聚合制备出带正电的 NF 膜仅集中在带正电的平板 NF 膜的制备上.与平板结构相比,中空纤维结构的膜具有明显的优点,如高填充密度、低成本等. Li 等^[8]利用 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪(DAPP)和均苯三甲酰氯(TMC)在聚丙烯腈(PAN)基膜上界面聚合制备了带正电荷的聚酰胺复合纳滤中空纤维膜.对 MgCl₂ 和 LiCl 的截留率之差达到 47.5%,并且研究了水相单体和油相单体含量对复合膜的影响,由于 DAPP 其低反应活性而倾向于主导 DAPP 和 TMC 之间的界面聚合反应速率,导致膜性能与水相中单体含量的变化有关,而与有机相中单体含量变化无关.可以看出复合纳滤膜在 Li/Mg 分离有良好的应用前景.

Xia 等^[9]研制出采用编织管增强中空纤维超滤膜作为基膜通过 PIP 和 TMC 单体进行 IP.该膜对 MgSO₄ 截留率为 92%,还表现出较低的 NaCl 截留率(低于

30%),这种膜可应用于水软化应用.此外,这种独特的编织管增强 TFC 中空纤维膜不仅能承受较高的操作压力,还能有效缓解中空纤维膜在应用时断丝及破裂问题.

到目前为止,在中空纤维纳滤膜构建纳米材料夹层的研发工作较少.夹层具有许多优点,它可以吸附更多的胺单体,增强胺单体与底物之间的相互作用,降低胺单体向有机相的扩散速率. Long 等^[10]以 PSF 为基膜利用 PIP 与 TMC 之间的 IP 反应,通过引入氧化石墨烯(GO)中间层进行改性,制备了一种薄膜纳米复合材料(TFN)中空纤维 NF 膜.此外,GO 中间层的加入有助于显著降低复合中空纤维纳滤膜的表层厚度,从而有助于在保持高盐截留率的同时大幅提高渗透性. TFN 膜在选择性分离二价盐和一价盐方面具有巨大的潜力. TFN 中空纤维纳滤膜具有很高的抗污染性能和相对稳定的分离性能.

运用界面聚合法使得中空纤维膜同时优化渗透性和对盐的截留性能.但其方法经常会使得膜表面粗糙度增加,很难获得比较均匀的薄膜层,从而使得膜污染程度增加^[6].并且界面聚合法容易产生副产物.接下来的研究重点通过使用不同的水相或添加剂去降低膜表面的粗糙度从而减少膜污染;通过加入添加剂降低副产物的产生.

1.2 涂覆法

表面涂覆法是将含有功能层材料的溶液涂覆于中空纤维的外表面或内壁上,然后通过涂覆溶液的溶剂挥发或通过相转化法让涂覆溶液发生相分离,从而在中空纤维外或内表面形成一层新的分离层^[11-13].

Song 等^[14]将磺化聚醚醚酮 SPEEK 涂层溶液浸涂到聚砜(PSF)中空纤维超滤膜的内表面.所制备的带负电的 SPEEK 中空纤维纳滤膜对砷(As)截留率达到 95%以上.

复合聚酰胺层在氧化剂存在下很容易降解.这大大限制了从膜上去除(生物)污垢的可能性.通过选择化学稳定的聚电解质,能够稳定地防止次氯酸盐降解,可以获得具有较好的化学清洁可能性或良好的防污性能. Grooth 等^[15]通过 N-(3-磺丙基)-N-(甲基丙烯氧基乙基)-N,N-二甲基甜菜碱铵(PSBMA)、聚苯乙烯磺酸(PSS)和聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)溶液交替涂覆在中空纤维膜基膜上制得中空纤维纳滤膜,涂敷过程如图 2 所示.改性膜具有高达 42%的 NaCl、72%的 CaCl₂ 和 98%Na₂SO₄ 的截留率.由于引入两性离子聚合物,纳滤膜对双酚 A、苯扎贝特等带电的多种类的微污染物都有较高截留率,因此它们更适合去除污染水中的新污染物.

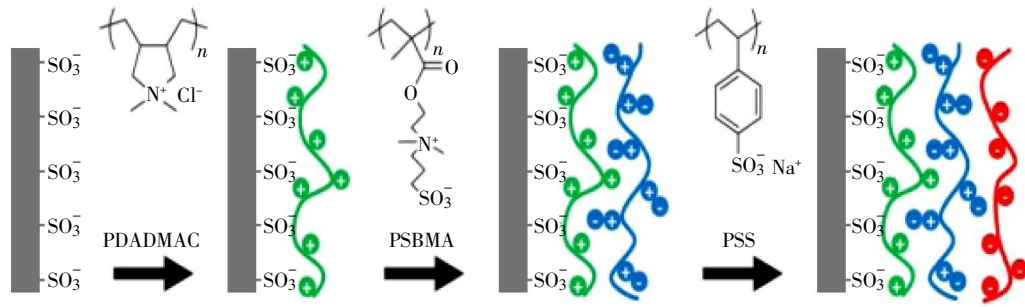


图2 PDADMAC(+)、PSBMA(z)和PSS(-)三层带电中空纤维薄膜涂层的示意图

但中空纤维纳滤膜表面涂覆的方法也面临着涂覆工艺复杂,涂覆层不稳定且不均匀,容易被破坏,这极大地影响了纳滤膜的分离性能且人为因素影响较大.后期研究主要需从NF膜长期运行稳定性出发,研究涂覆工艺及涂覆工艺中各种参数对NF膜的影响.

1.3 化学交联法

化学交联是一种提高聚合物物理、化学性质的重要方法,使用聚合物通过化学交联作用形成一定的网状结构提高膜的化学和机械稳定性的重要方法.

Qiu等^[19]利用超支化聚酯(HPE)作为反应单体,通过HPE与交联剂聚二醛(GA)在PVC超滤膜上进行一步活性反应,PVC-UF膜表面成功形成了相对光滑亲水交联HPE薄膜层.该复合膜对染料废水具有良好的处理性能.

在分离层内嵌入或沉积无机组分(如TiO₂、CaCO₃和Ce₂(CO₃)₃纳米颗粒)被认为是优化NF膜表面结构和特性的有效方法^[17],可以通过形成水通道和增加膜的表面亲水性来有效增强渗透性.然而,这种技术会引起一系列的问题,如无机纳米颗粒在聚合物基体中的团聚和分散性差,导致了“缺陷”的形成,并增加了脱落的可能性.Tang等^[18]通过聚乙烯胺(PVAM)-单宁酸(TA)-BaCl₂或CaCl₂共沉积、双重交联和生物矿化的组合,构建了带正电的膜表面和致密的分离层.在膜外表面制备了含有BaSO₄或CaC₂O₄的有机-无机杂化分离层.基于TA和PVAM之间的协同配位效应,金属离子被锚定在分离层内.有机物官能团与金属离子之间的强相互作用能力增强了矿化物质的附着稳定性.矿化物质可以为水分子提供渗透路径,增加膜表面的有效过滤面积,显著提高亲水性.而且对Mg²⁺和Ca²⁺的去除能力都保持超高(>99%).此外,NF膜还表现出令人满意的耐酸性、防污性和良好截留稳定性.

但上述纳滤膜的长期稳定性相对较差,特别在一些苛刻的有机溶剂和极端pH的条件下.聚乙烯亚胺

(PEI)交联聚酰亚胺膜在这方面应用中显示出巨大的潜力.Gao等^[19]先通过在纺丝涂料中添加甲醇或乙醇来控制涂料配方和纺丝条件,开发用于高压NF应用的无大孔聚酰亚胺中空纤维膜.然后PEI对P84中空纤维基膜进行化学交联修饰,制备了带正电荷的NF膜.得到的交联膜当溶液pH值小于8,溶液pH对MgCl₂和Pb(NO₃)₂这两种盐的排斥作用几乎没有影响,最高截留率分别高达99.06%和91.05%.

1.4 层层自组装法

由Decher和Hong^[20]提出的层层自组装法(LBL)制备中空纤维复合纳滤膜主要是利用带相反电荷的聚电解质在带电基质通过静电作用交替沉积制备多层复合膜.

与传统的表面改性及界面聚合制备的纳滤膜相比,层层自组装法操作简单,并且由于聚电解质层具有很好的亲水性,这种方法制备的膜一般对有机污染物具有很好的抗污染能力.

Chen等^[21]通过在聚丙烯中空纤维基底上逐层沉积带相反电荷的羧甲基纤维素钠(CMCNa)和聚乙烯亚胺(PEI)聚电解质,并在每次沉积之间进行戊二醛交联,制备了带正电复合中空纤维纳滤膜,具有良好的耐用性、性能稳定性和耐酸碱性.对亮绿、维多利亚蓝B和刚果红的截留率都在99%以上.

Ilyas等^[22]在中空纤维基膜内部由弱聚电解质聚丙烯酸(PAA)和聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)采用动态LbL涂层法,制备出具有低污染倾向的多功能纳滤膜.动态涂层膜对溶质(盐和有机微污染物)的截留性能在典型的NF性能范围内(保留率为50%~70%)此外,如果长时间使用后会出严重的膜污染,可通过使用低pH值和高盐度相结合的溶液冲洗去除PEM涂层,包括任何附着的污染物,之后可通过活性涂层重新涂覆新的PEM涂层.这种涂层方法具有重复性和均匀性,也有望扩大现有超滤膜组件的涂层规模.Abtahi等^[23]在含有4种有机微污染物(OMPS)双氯芬酸、萘普

生、布洛芬和 4-N-壬基酚的合成废水上测试了同一膜。测得的 OMP 截留率从 44%(布洛芬)到 77%(双氯芬酸),与先前的数据一致,而报道的 NaCl 保留率低至 17%,证实了在不产生盐水浓缩物的情况下去除 OMP 的潜力。

层层自组装法也存在着长期应用稳定性问题,尤其在各种苛刻的条件下且操作复杂^[24]。接下来的研究重点需要着眼于通过改进制备的工艺去增强聚电解质层与层之间和聚电解质与所用基膜之间的稳定性从而解决所制备的 NF 膜长期稳定性问题。

然而,层层自组装法所制备的中空纤维 NF 膜的功能层比涂覆法更加均匀、更薄,因为其特别依赖于带电聚电解质的自组装,所以比涂覆法更复杂且在制备过程中包含更多参数但没有界面聚合法副产物的产生。

1.5 表面接枝法

表面接枝法是将功能单体通过辐射或等离子接枝连接到中空纤维膜表面,利用膜孔的减小和膜面电荷与分离离子之间的道南排斥效应实现纳滤性能。与上述其他方法相比,接枝聚合是有吸引力的,因为该方法中活性层和基底膜之间的连接是化学键,可以提高 NF 膜的稳定性。但接枝均匀性较难控制,对膜性能有一定的影响。

Wang 等^[25]采用两步等离子体法将 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)接枝到 PSF 中空纤维超滤膜上,制备了一种新型负电荷纳滤膜。

提高 PSF 膜亲水性的关键因素是用 AMPS 接枝,其带有磺酸基团。采用等离子体预处理和等离子体诱导接枝聚合两步等离子体方法,研究了低温等离子体在制备中空纤维纳滤膜中的潜在应用。

Akbari 等^[26]以对苯乙烯磺酸钠(NaSS)为乙烯基单体,通过紫外光接枝制备了带负电的中空纤维纳滤膜。接枝膜对多种分子量接近的带负电荷的染料截留率都较高。同时使用 UV 光接枝制备不同的膜,以获得 MWCO 不同的纳滤膜,即高通量(即低污染膜)、高染料截留率和低盐截留率。

表面接枝法所制备的 NF 膜分离层比较稳定,不容易被破坏,但接枝法所制备的功能层均匀性比较难控制,这对膜的性能还是有较大的影响,且由于对这些膜的力学和化学稳定性知之甚少,这些是以后研究需要解决的主要问题。

中空纤维纳滤膜功能从改性方法优缺点如表 1 所示。

表 1 不同功能层改性方法优缺点

改性方法	优点	缺点
界面聚合法	·基膜与改性层之间有良好的附着性 ·薄分离层	·多步改性工艺 ·膜表面较粗糙 ·有副产物的产生
涂敷法	·涂层化合物的高灵活性	·多步改性工艺
层层自组装法	·膜性能的高度可协调性 ·薄分离层	·多步制备工艺
表面接枝法	·改性可以在旋转线上进行	·仅能在膜外侧进行

2 中空纤维纳滤膜在水处理中的应用

2.1 水的软化

水质的硬度太高会导致管道、换热器或锅炉结垢从而降低热交换器的效率,导致能源的浪费。传统的 NF 膜由于其对多价离子的有效去除率而被很好地运用^[27]。而具有光滑内表面的 HF NF 能够应用多种清洁方法,并由于其光滑的表面而减少结垢。HF NF 技术凭借其相对于反渗透膜较低的操作压力以及较高的通量,在高盐水的软化方面具有巨大的应用潜力^[28]。

Fang 等^[29]在聚醚砜(PES)超滤膜上通过 PEI 和 TMC 进行 IP 反应制备复合 HFNF 膜,并研究了其软化水的性能。人造硬水的总溶解固体(TDS)负荷为 3 g/L,模仿佛罗里达州的微咸水水源。在 0.2 MPa 压力下,水流量为 20 L/(m²·h)时,该膜对 Mg²⁺和 Ca²⁺的截留分别是 84.8%和 81.0%,而 Na⁺的截留率低至 14.3%。然后研究了 PEI/PIP 混合复合 HF NF 膜去除硬度的性能^[30]。该膜在 TDS 负荷为 3 g/L、总硬度为 691 mg/L(以 CaCO₃ 计)的人造水中进行了测试。硬度去除率超过 90%,而 Na⁺截留率低至 18%。在 0.2 MPa 的压力下进行,流量达到 12.8 L/(m²·h)。

在一些大型脱盐工艺中,膜污染和能耗是两大主要问题。膜污染会影响产品的产量,高操作压力会加大能耗从而提高成本。

Liu 等^[31]在 PES 超滤膜上采用 GA 交联法,结合 LBL 法,制备了一种在 SO₄²⁻存在下具有低操作压力下具有水软化能力的 HF NF 膜。在有 SO₄²⁻存在的测试给水中,在 0.2 MPa 的压力下进行软化应用,1 g/L 的 TDS 的渗透性和硬度去除率具有 100 L/(m²·h)和 95%。

2.2 染料废水处理

与生物处理、氧化、电化学等传统技术相比,膜分离技术更节能、耗时更短、对环境更友好。因为其独特的孔径和带电表面(正或负),所以 NF 膜对活性染料有很好的去除效果。HF NF 在纺织工业中能有效去除

纺织废水中的有机染料的同时,还能保持少量的单价盐,从而产生有益的工艺条件.虽然越来越多的研究集中在这一领域,但中空纤维纳滤膜研究相对较少,仍需要优化中空纤维膜以实现实际应用.

Wei等^[32]在PSF基膜上通过在界面聚合过程中加入GO,制备了具有咖啡环结构的TFN膜.PA/GO对刚果红、甲基橙和阳离子红X-GTL的截留率为100%、99%和98.6%.当GO通过界面聚合过程加入到NF膜的活性层中时,使NF膜具有优异的透水性,而且使其具有优异的抗污染性能,大大提高了膜的实际使用寿命.

Wang等^[33]将芳香族聚间苯二甲酰胺(PMIA)中空纤维基膜界面聚合,在PMIA基膜上成功地合成了带负电荷的聚酰胺选择层.PA/PMIA膜对3种阴离子染料(变色FB、活性黄3、直接耐晒蓝B2RL)表现出优异的分性能,最高大于97%.染料溶液中较高的NaCl或Na₂SO₄浓度虽会导致渗透严重下降,但3种染料的截留率没有明显变化.由此看出PA/PMIA中空纤维纳滤膜在染料废水处理方面具有巨大的潜力.

2.3 重金属离子的去除

水体中含有镍、铜、镉和铬等重金属,这些重金属对生物体的健康有害,因为这些金属无法生物降解,并且当暴露在环境中时,它们有积聚在生物体组织中的趋势.膜分离技术因其效率高、操作简便,对环境友好,容易被大规模应用等特点^[34],已被作为去除重金属的可行方法.对于许多工业废水,不能直接用SWNF处理,因为这些污染流具有高污染力.许多HFNF膜已被证明是一个良好的处理方法,因为其对于多价离子截留性能较好.

Xu等^[35]采用电子束辐射诱导同步法,将2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)接枝到PSF超滤膜上,获得了一种具有高负电荷密度和相对高渗透性的去除六价铬(Cr⁶⁺)的中空纤维纳滤膜.当溶液的pH值高于8时,所制备的NF膜可以有效去除Cr⁶⁺,并且在实验范围内,Na₂SO₄和NaCl的存在几乎不影响Cr⁶⁺的去除性能.结果表明,高接枝率导致的高负电荷密度使接枝膜在相对较大的孔径下达到纳滤的效果.

Gao等^[36]通过在PES溶液中混合磺化聚砜(PSPF),用PEI与TMC反应,从而得到适合去除重金属的HFNF膜.对Ni²⁺、Zn²⁺和Cu²⁺单阳离子(>90%)和混合阳离子(>95%)均有很好的截留效果.且NF中空纤维膜在pH值为2.31的电镀废水中表现出良好的稳定性.

尽管对于纳滤膜对合成废水的功效研究很多,但关于HFNF在真实废水上的性能研究信息却很少.需

要这样的研究来评估这些膜对于从工业流中去除重金属的真正适用性.这些即是进行的进一步研究的重点方向.

2.4 有机污染物的去除

石油采出水通常包括以下主要类:水溶性低分子量有机酸和单环芳烃、溶解和分散的油、油脂、生产化学品(如缓蚀剂、杀菌剂)和溶解矿物^[37].与传统方法相比,膜过滤具有几个优点,包括高质量的渗透、占地面积小、自动化程度高、不需要额外的化学物质和较低的能源需求^[38].NF膜可用来截留溶解有机物.膜技术也有明显的缺点,膜污染可被视为最严重的问题,膜污染会导致净水的通量大幅下降.HFNF能够承受更高的污染负荷.这在一定程度上是因为HF膜物理清洗比螺旋缠绕膜更好,中空纤维纳滤膜在去除有机污染物上有很好的应用前景.

Liu等^[39]基于双层(PES/PVDF)中空纤维基膜上,通过IP合成聚哌嗪酰胺的薄膜层,通过两步TIPS/NIPS法合成了高通量TFC中空纤维NF膜.新型HFNF膜的渗透性为16.6 L/(m²·h),并对经UF预处理的34个工业工厂的石化二次废水进行了测试.TOC去除率97%,而TDS负载降低了39.6%,允许直接排放到当地污水系统或地表水.

与螺旋缠绕的膜相比,中空纤维膜可以承受更高的污垢负载,因此特别有望用于气田水(PW)处理.不幸的是,表面活性剂,天然存在于PW中,但也会额外添加以抑制管道腐蚀和提高采油率,会影响多层聚电解质膜的稳定性.Virga等^[40]研究了聚电解质多层膜对不同类型的表面活性剂(阴离子、阳离子、两性离子和非离子)的稳定性,抗表面活性剂的多层膜是可能的.其对带阳离子十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和带阴离子十二烷基硫酸钠(SDS)稳定的两种人工PW乳液类型的采出水均表现出良好的除油效果(100%)和有机物去除(TOC降低至97%)以及良好的二价离子保留率(对于Ca²⁺高达75%,SO₄²⁻为80%).并且两种乳液的通量回收率都很高(CTAB为100%,SDS为80%),尤其是CTAB乳液,污垢程度很低.可以看出这种膜不仅具有良好的稳定性和清洁性,而且可以在单步过程中对小有機分子(如表面活性剂)和二价离子进行去除.

HFNF可以是SW膜的一个更好的替代品,因为HF可以更有效地清洗且不容易被污染.

2.5 新兴污染物的去除

在地表水或污水处理厂的废水中经常检测到各种有机微量微污染物,尤其是药物和个人护理产品

(PPCP)和环境雌激素(EEH),常规的污水处理工艺(如混凝、沉淀、酸化和生物吸附)并不能完全去除这些难降解新兴污染物.最重要的是,水中新兴污染物可能对环境生态系统产生潜在的破坏性影响,通过沿食物链富集造成对人类和动物的严重健康影响.

纳滤膜可以有效去除这类微污染物,在探索纳滤膜对 PPCPs 和 EEHs 的排斥行为时,大多数先前的研究都集中在带负电荷的纳滤膜上,因为最常见的有机微污染物都带负电荷,因此,有必要研究带正电的 NF 膜对这些物质的去除效果.

Wei 等^[40]通过 PEI 和 TMC 进行界面聚合制备了一种带正电荷的复合中空纤维纳滤(NF)膜,其对所选 PPCP 和 EEs 的截留率在 81.00%~91.26%之间.对于带正(负)电荷的药物分子,静电排斥(吸引)效应和空间位阻是 TFC 膜的主要排斥机制.将 PEI-NF 膜用于自来水厂进水和出水的实际水样处理,同样获得了良好的截留效果,表明带正电的 PEI-NF 膜在去除饮用水资源中的 PPCP 和 EEHs 方面具有巨大潜力.

Sun 等^[42]通过超支化聚乙烯亚胺(HPEI)和间苯二甲酰氯(IPC)在 Torlon[®] PAI(聚酰胺酰亚胺)双层中空纤维基膜上的界面聚合,提供了一种新型 NF 膜.所制备 NF 膜对带正电和负电的染料分子均表现出优异的截留率(超过 99%),通过适当调节进料溶液的 pH 值,两性离子抗生素头孢氨苄也可以有效地从水中去除.该 NF 将有望用于纺织、制药和其他行业.

2.6 资源的回收利用

在乳制品行业,乳清是奶酪生产中的重要副产物,它是蛋白质和乳糖的来源,可以应用于食品行业甚至医疗行业. Michelin 等^[43]的一项研究表明, NP030 NF 膜可作为 GOS(低聚半乳糖)纯化的初步技术,回收率为 61%.

马铃薯淀粉废水中含有丰富的马铃薯蛋白质,其具有很高的营养价值和抗氧化功能.另一个应用是淀粉的生产, NF 膜可以从马铃薯淀粉废水中回收高价值蛋白质. Li 等^[44]的研究显示聚酰胺 TFC HF NF 膜对低分子量马铃薯蛋白的截留率为 92.1%,对 COD 的截留率达 86.8%.随着时间的推移,会造成通量的一定下降,通过清洗可以恢复到 84.7%.

磷的回收可以用于肥料. Remmen 等^[45]评估了 PDDMAC/PSS PEM HF NF 膜用于从污水污泥灰中回收磷.为此,他们使用 10%磷酸溶液(含 2 g/L 铝)作为模型进料溶液.获得了所需的低截留率磷酸(<10%),从而可以在渗透液中获得纯化的 H₃PO₄ 溶液,磷回收率为 75%.同时,铝等杂质保留率>95%.所获得的渗

透性显著高于商业基准膜(例如 A-3012 AMS 膜).

3 结论与展望

中空纤维纳滤膜因为其抗污染能力强,回收率较高,节约成本等特点被广泛应用于淡水处理,去除硬度和天然有机物,以及市政或工业废水处理,以去除有害污染物.微塑料和纳米塑料已经对生态系统产生巨大影响,常规水处理更难以去除.据笔者所知目前还没有 NF 膜对此的研究,但中空纤维纳滤膜以后有望被应用去除微塑料和纳米塑料.当再生水用作超纯水工艺的主要来源时,再生水的较高有机负荷给当前的处理方案带来了压力, HF NF 膜可以缓解这种压力. HF NF 还会应用于食品加工,如降低葡萄酒中糖的含量以及浓缩咖啡、果汁等,甚至应用于医疗行业(如用来消除血浆制造过程中的病原体).此外, NF 还可用于从(废物)流中回收溶质或资源,特别是当 NF 可以选择性通过或截留一些所需的物质时,达到选择性回收资源的目的.许多情况下,高污染率或苛刻的进料条件限制了传统聚酰胺纳滤膜的使用.对于这样的过程,中空纤维膜的几何形状是有益的,并已深入研究.

通过改善材料和工艺,可进一步提高膜本身通量,截留性能以及稳定性.但膜污染问题始终是中空纤维膜所待解决的问题,对膜污染问题进行控制和降低是有待探索的.通过合适的手段将纳米材料引入中空纤维纳滤膜中是中空纤维纳滤膜发展的方向.并且为了将实验室内新膜在工业上成功应用,还需对新膜进行长期经济性和稳定性实验,以印证新膜的成本问题和实用性问题.

参考文献:

- [1] LABBAN O, LIU C, CHONG T H, et al. Fundamentals of low-pressure nanofiltration: membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 521: 18-32.
- [2] BAKER R W. Membrane technology and applications[M]. 2nd ed. Menlo Park: Membrane Technology and Research, Inc, 2004.
- [3] VERISSIMO S, PEINEMANN K V, BORDADO J. New composite hollow fiber membrane for nanofiltration[J]. Desalination, 2005, 184(1): 1-11.
- [4] FRANK M, BARGEMAN G, ZWIJNENBURG A, et al. Capillary hollow fiber nanofiltration membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22/23: 499-506.

- [5] CADOTTE J E, PETERSEN R J, LARSON R E, et al. A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane [J]. *Desalination*, 1980, 32: 25–31.
- [6] DUONG P H H, CHUNG T S. Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil-water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 117–126.
- [7] HUANG B Q, XU Z L, DING H, et al. Antifouling sulfonated polyamide nanofiltration hollow fiber membrane prepared with mixed diamine monomers of BDSA and PIP [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 56629–56637.
- [8] LI X, ZHANG C, ZHANG S, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation [J]. *Desalination*, 2015, 369: 26–36.
- [9] XIA L, REN J, MCCUTCHEON J R. Braid-reinforced thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 585: 109–114.
- [10] TIAN L, JIANG Y, LI S, et al. Graphene oxide interlayered thin-film nanocomposite hollow fiber nanofiltration membranes with enhanced aqueous electrolyte separation performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117153.
- [11] SONG J, LI X M, FIGOLI A, et al. Composite hollow fiber nanofiltration membranes for recovery of glyphosate from saline wastewater [J]. *Water Research*, 2013, 47 (6): 2065–2074.
- [12] HAN J, YANG D, ZHANG S, et al. Preparation and performance of SPPE/PPES hollow fiber composite nanofiltration membrane with high temperature resistance [J]. *Desalination*, 2014, 350: 95–101.
- [13] SONG J, LI X M, LI Z, et al. Stabilization of composite hollow fiber nanofiltration membranes with a sulfonated poly(ether ether ketone) coating [J]. *Desalination*, 2015, 355: 83–90.
- [14] SONG J F, ZHANG M, FIGOLI A, et al. Arsenic removal using a sulfonated poly(ether ether ketone) coated hollow fiber nanofiltration membrane [J]. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2015, 1: 839–845.
- [15] De GROOTH J, REURINK D M, PLOEGMAKERS J, et al. Charged micropollutant removal with hollow fiber nanofiltration membranes based on polycation/polyzwitterion/polyanion multilayers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 19: 17009–17017.
- [16] QIU Z L, KONG X L, YUAN J J, et al. Cross-linked PVC/hyperbranched polyester composite hollow fiber membranes for dye removal [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2018, 122: 51–59.
- [17] ABOUNAHIA N M, QIBLAWEY H, ZAIDI S M J. Progress for co-incorporation of polydopamine and nanoparticles for improving membranes performance [J]. *Membranes*, 2022, 12: 675.
- [18] TANG S, YANG J, WU B, et al. Fabrication of hollow fiber nanofiltration membrane with high permselectivity based on “co-deposition, biomineralization and dual cross-linking” process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 670: 121388.
- [19] GAO J, SUN S P, ZHU W P, et al. Polyethyleneimine (PEI) cross-linked P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for Pb^{2+} removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 300–310.
- [20] DECHER G, HONG J D, SCHMITT J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces [J]. *Thin Solid Films*, 1992, 210/211: 831–835.
- [21] CHEN Q, YU P, HUANG W, et al. High-flux composite hollow fiber nanofiltration membranes fabricated through layer-by-layer deposition of oppositely charged crosslinked polyelectrolytes for dye removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 312–321.
- [22] ILYAS S, ENGLISH R, AIMAR P, et al. Preparation of multifunctional hollow fiber nanofiltration membranes by dynamic assembly of weak polyelectrolyte multilayers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 533: 286–295.
- [23] ABTAHI S M, ILYAS S, JOANNIS C C, et al. Micropollutants removal from secondary-treated municipal wastewater using weak polyelectrolyte multilayer based nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 654–666.
- [24] SAEKI D, IMANISHI M, OHMUKAI Y, et al. Stabilization of layer-by-layer assembled nanofiltration membranes by crosslinking via amide bond formation and siloxane bond formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447: 128–133.
- [25] WANG X L, WEI J F, DAI Z, et al. Preparation and characterization of negatively charged hollow fiber nanofiltration membrane by plasma-induced graft polymerization [J]. *Desalination*, 2012, 286: 138–144.
- [26] AKBARI A, DESCLAUX S, ROUCH J C, et al. Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 297 (1): 243–252.
- [27] BODZEK M. Membrane separation techniques—removal of inorganic and organic admixtures and impurities from water environment—review [J]. *Polish Academy of Sciences*, 2019, 45 (4): 4–19.
- [28] VAN DER BRUGGEN B, LEJON L, VANDECASTEELE C. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2003, 37(17): 3733–3738.
- [29] FANG W, SHI L, WANG R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 430: 129–139.
- [30] FANG W, SHI L, WANG R. Mixed polyamide-based composite nanofiltration hollow fiber membranes with improved low-pressure water softening capability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 52–61.
- [31] LIU C, SHI L, WANG R. Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO_4^{2-} in feed water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 486: 169–176.
- [32] WEI X, XU X, CHEN Y, et al. Preparation and properties of hollow fibre nanofiltration membrane with continuous coffee-ring structure[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 15: 351–362.
- [33] WANG T, HE X, LI Y, et al. Novel poly (piperazine-amide) (PA) nanofiltration membrane based poly (m-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber substrate for treatment of dye solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 1013–1026.
- [34] QU X, ALVAREZ P J J, LI Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 3931–3946.
- [35] XU H M, WEI J F, WANG X L. Nanofiltration hollow fiber membranes with high charge density prepared by simultaneous electron beam radiation-induced graft polymerization for removal of Cr(VI)[J]. *Desalination*, 2014, 346: 122–130.
- [36] GAO J, WANG K Y, CHUNG T S. Design of nanofiltration (NF) hollow fiber membranes made from functionalized bore fluids containing polyethyleneimine (PEI) for heavy metal removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 603: 118022.
- [37] TANUDJAJA H J, HEJASE C A, TARABARA V V, et al. Membrane-based separation for oily waste-water: a practical perspective[J]. *Water Research*, 2019, 156: 347–365.
- [38] IHUNNU E T, CHEN G Z. Produced water treatment technologies[J]. *International Journal of Low-carbon Technologies*, 2014, 9: 157–177.
- [39] LIU T Y, BIAN L X, YUAN H G, et al. Fabrication of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 478: 25–36.
- [40] VIRGA E, GROOTH J D, VAB K, et al. Stable polyelectrolyte multilayer-based hollow fiber nanofiltration membranes for produced water treatment[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(8): 2230–2239.
- [41] WEI X Z, ZHANG Q, CAO S, et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and environmental estrogens (EEs) from water using positively charged hollow fiber nanofiltration membrane[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(7): 8486–8497.
- [42] SUN S P, HATTON T A, CHAN S Y, et al. Novel thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes with double repulsion for effective removal of emerging organic matters from water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401/402: 152–162.
- [43] MICHELON M, MANERA, CARVALHO A L, et al. Concentration and purification of galacto-oligosaccharides using nanofiltration membranes[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 49: 1953–1961.
- [44] LI H, ZENG X, SHI W, et al. Recovery and purification of potato proteins from potato starch wastewater by hollow fiber separation membrane integrated process[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, 63: 102380.
- [45] REMMEN K, MULLER B, KOSER J, et al. Phosphorus recovery in an acidic environment using layer-by-layer modified membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 254–263.