

# 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备及其在水处理中的应用研究进展

于思尧<sup>1</sup>, 傅寅翼<sup>1,2</sup>, 向坤<sup>3</sup>, 逯鹏<sup>1</sup>, 薛立新<sup>2,4</sup>

- (1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315000; 2. 浙江净源膜科技股份有限公司, 浙江 宁波 315000; 3. 万华化学(宁波)有限公司, 浙江 宁波 315000; 4. 温州大学 化学与材料工程学院, 浙江 温州 325035)

**[摘要]** 中空纤维膜是水处理膜材料中应用比较广泛的膜产品之一。聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜因其卓越的化学稳定性、热稳定性及机械性能, 在水处理领域展现出独特的应用优势。对PTFE中空纤维膜的制备技术及其在水处理领域的应用进行了深入剖析, 分析PTFE中空纤维膜在水处理中面临的挑战, 指出PTFE中空纤维膜制备技术的发展方向, 包括亲水改性和膜材料回收, 为推动PTFE中空纤维膜更广泛、高效的应用提供理论依据与实践参考。

**[关键词]** PTFE中空纤维膜; 制备; 应用; 挑战; 应对措施; 发展方向

**[中图分类号]** TQ325.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566(2025)07-0074-09

## Research progress on preparation of PTFE hollow fiber membrane and its application in water treatment

YU Siyao<sup>1</sup>, FU Yinyi<sup>1,2</sup>, XIANG Kun<sup>3</sup>, LU Peng<sup>1</sup>, XUE Lixin<sup>2,4</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315000, China; 2. Zhejiang Jingyuan Membrane Technology Co., Ltd., Ningbo 315000, China; 3. Wanhua Chemical (Ningbo) Co., Ltd., Ningbo 315000, China; 4. School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

**Abstract:** Hollow fiber membrane is one of the widely used membrane products in water treatment. Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane has unique application advantages in the field of water treatment due to its excellent chemical stability, thermal stability and mechanical properties. An in-depth analysis is conducted on the preparation technology of PTFE hollow fiber membrane and its application in water treatment. The challenges faced by PTFE hollow fiber membranes in water treatment are analyzed, and the development directions are pointed out, including hydrophilic modification and membrane material recycling, providing theoretical basis and practical reference for promoting the wider and more efficient application of PTFE hollow fiber membrane.

**Key words:** PTFE hollow fiber membrane; preparation; application; challenges; response measures; development direction

与许多传统技术相比, 膜技术具有显著的短流程分离的优势, 例如相对简单的操作、易于扩大规模、高能源效率、高选择性、高度自动化、低(或无)化学试剂使用的优势<sup>[1-2]</sup>。因此, 膜技术成功应用于化学、食品和饮料、生物技术、医疗和制药行业的广泛分离过程, 特别是用于净化饮用水、淡化微咸水或者海水, 以及处理生活和工业废水。该技术作为废水处理技术中的一项重要技术, 在过去几十年中得到了显著发展。膜技术用于饮用水再利用还有占地面积小、便携式设计以及与其

他处理工艺协同的优点。超滤膜分离是水处理过程中常规的膜分离技术之一, 其核心在于通过超滤膜的筛分对水体中的固体污染物起到固液分离

**[收稿日期]** 2025-04-28

**[作者简介]** 于思尧(2000-), 女, 山东德州人, 在读硕士研究生。

**[通信作者]** 薛立新, 研究员, 博士生导师, 研究方向为膜法水处理技术; 逯鹏, 副研究员, 博士生导师, 研究方向为膜法水处理技术。

**[基金项目]** 宁波市“科创甬江2035”关键技术项目“高性能分离膜再生关键技术研发”(2024Z247)

的效果。在超滤膜组件的选择上，结构紧凑的中空纤维超滤膜组件优势明显，其具有单位体积内膜的填装密度高，比表面积大，料液流动状态好，可有效控制浓差极化现象的发生，能耗较低，投资费用相对较低的特点。

中空纤维膜可分为均质中空纤维膜和复合型（带支撑体）中空纤维膜两类，其中，均质中空纤维膜有单皮层和双皮层两种。目前单皮层中空纤维膜好于双皮层中空纤维膜。单皮层中空纤维膜外表面孔径比内外表孔径大几个数量级，透过内表面孔的大分子不会被外表面孔截留，因而抗污染能力强<sup>[3]</sup>。同时，中空纤维膜因其可配置的孔隙率、统一的孔径、可调节的表面、极高的比表面积和良好的热稳定性和化学稳定性等优异性能，在酶固定化的载体领域受到了广泛青睐<sup>[4]</sup>。复合型中空纤维膜包含多种类型，如编织管增强型和砵式等。其中，编织管增强型由分离层、预涂覆层与编织管增强层构成，机械强度高、抗污染且分离性能稳定，多用于膜生物反应器水处理。砵式中空纤维膜具有特殊结构性能，可适用于特定场景。双相复合中空纤维陶瓷膜、荷正电复合纳滤膜、超薄复合中空纤维膜等也属此类，分别在能源化工分离、离子选择性处理、低能耗脱水等领域发挥作用，展现出多功能与广泛应用价值。图1为2018—2023年全球中空纤维膜行业市场规模。2018—2022年中空纤维膜行业市场规模整体呈增长趋势，2022年达到峰值，为379.26亿元；2023年大幅度下降，为210.26亿元。《全球中空纤维膜氮氧分离系统市场报告（2024—2030）》显示，全球中空纤维膜氮氧分离系统规模逐年递增，增速有波动变化（见图2）。

常用的中空纤维膜材质多样，膜材料均以有机高分子材料为主，并且在发展过程中，不断有新型高性能膜材料开发出来，应用于更广泛的领域，适

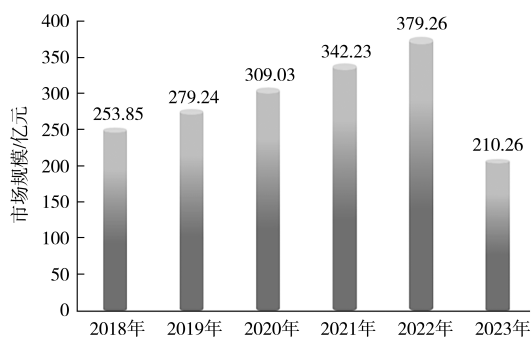


图1 2018—2023年全球中空纤维膜行业市场规模  
Fig. 1 Market size of hollow fiber membrane industry in global from 2018 to 2023

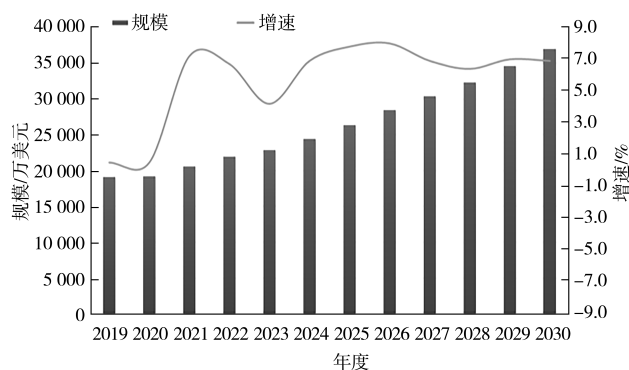


图2 全球中空纤维膜氮氧分离系统市场规模

Fig. 2 Market size of hollow fiber membrane nitrogen oxygen separation system in global

注：数据来源于《全球中空纤维膜氮氧分离系统市场报告（2024—2030）》。

用于更多的应用场景。其中，典型的膜材料主要有以下几种。

聚偏氟乙烯（PVDF），化学稳定性强，耐酸和多种化学物质，在处理含有酸性腐蚀性物质的废水时优势明显。但其同时具有低疏水性和弱碱性，这限制了其在疏水膜领域的应用<sup>[5]</sup>。聚砜（PSf）对不同的材料，不同的碱、酸具有良好的耐化学性，足够的机械强度和良好的加工性。但是PSf材料存在膜污染和膜润湿这两个问题，不仅会降低膜的分离效率，还可能增加运行成本和维护难度，严重制约了其性能发挥和应用范围。聚醚砜（PES）是制备超滤和纳滤膜最常用的聚合物之一。PES基膜暴露于氧化剂而导致的氧化降解限制了它们的使用寿命和应用领域<sup>[6]</sup>。聚丙烯腈（PAN）是一种亲水性聚合物，具有良好的耐化学性、低廉的价格和优异的膜制备工艺。由于聚合物链之间的分子内力，PAN通常在有机溶剂中的溶解度有限，相对较差的生物相容性和亲水性会导致细胞黏附和蛋白质吸附在膜表面，可能会造成生物污染，特别是在用于血液相关分离时<sup>[7]</sup>。

聚四氟乙烯（PTFE），被誉为“塑料王”，较其他膜材料，优势明显。PTFE具有非常特殊的螺旋构象，由于其主链碳骨架上的氢原子被氟原子全部替代，形成了氟代保护层。除了熔融的碱金属、三氟化氯、五氟化氯和液氟等少数特殊溶剂之外，它能够耐受几乎所有的化学药品。其熔点为327℃，摩擦系数是现有工程塑料中最小的，因此不易磨损。在不黏性方面，PTFE在固体材料中表面张力最小，很难黏附其他物质，所以耐污染且容易清洗。在耐油性上，其表面具有致密的层状结构，十

分光滑,没有凸起,一般的油性物质无法在其表面附着停留。在耐化学性上,PTFE的pH适用范围为0~14,适用场景广泛。因此,PTFE膜表现出出色的化学稳定性、高耐热性、强疏水性、高断裂韧性<sup>[8-9]</sup>,其在复杂水质条件下展现出膜孔隙率高、孔径小、强度高突出优势。

## 1 PTFE中空纤维膜制备技术发展概述

### 1.1 国内外PTFE中空纤维膜的发展情况

1936年,美国杜邦公司发现PTFE树脂之后,利用单向拉伸法制备PTFE分离膜。我国在1997年建立了首条PTFE膜生产线<sup>[10]</sup>。美国戈尔(Gore)公司则是采用双向拉伸法制备PTFE分离膜,制备过程可对PTFE分离膜的孔径、孔隙率及力学性能进行有效的控制,自此PTFE分离膜被大规模生产。此外,该公司还首次采用双向拉伸技术制备中空型的PTFE分离膜。

全球PTFE中空纤维膜市场主要集中于日本及欧美国家,代表企业包括日本住友化学株式会社(SUMITOMO)、美国戈尔公司等。

我国拥有全球最大的中空纤维膜水处理应用市场。当前,世界水处理市场规模已突破1万亿美元,而我国在“十三五”期间,污水处理市场规模达到1.39万亿元。膜法水处理的份额正快速攀升,其中,以中空纤维膜为典型代表的膜分离技术,在全球膜法水处理市场中占据绝对的主导地位,并且保持着迅猛的增长势头。在产能和市场规模方面,我国已经成为中空纤维膜的生产和应用大国。2018年全球中空纤维膜市场规模达1100亿元,并以11%的年复合增长率持续高速发展,2025年将达到2451亿元。表1为国内外PTFE分离膜的主要研究机构。表2为我国部分典型PTFE中空纤维膜产品发明专利的授权情况。

表1 国内外PTFE分离膜的主要研究机构

Table 1 Main research institutions for PTFE separation membranes at home and abroad

研究机构	PTFE分离膜的类型	研究侧重点
Gore(戈尔)公司	平板膜、中空纤维膜及管式膜	全球氟制品领导者,产品在国防军工、工业及民用都有涉及
Donaldson(唐纳森)公司	平板膜	PTFE复合过滤材料,主要研究空气过滤及电池隔膜材料
Sumitomo Electric Columbia University	平板膜、中空纤维膜	亲水、疏水性PTFE平板膜及中空纤维膜,聚焦PTFE树脂的预成型及挤出过程,运用有限元模拟研究PTFE树脂的流变行为
京都大学	平板膜	PTFE平板膜结构控制研究
中原大学	平板膜	不对称微孔结构的PTFE平板膜研究
天津工业大学	平板膜	湿法技术制备PTFE平板膜
浙江理工大学	平板膜、中空纤维膜及纳米纤维膜	通过单向拉伸、双向拉伸及静电纺丝法制备PTFE分离膜,研究工艺对膜微孔结构的影响
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	平板膜、中空纤维膜	PTFE膜结构调控技术的研究、产品开发及应用场景研发
浙江净源膜科技股份有限公司	中空纤维膜	复合型非均质PTFE中空纤维膜的生产、制造、研发和水处理行业的应用

表2 我国部分PTFE中空纤维膜的发明专利情况

Table 2 Partial invention patents of PTFE hollow fiber membrane in China

发明单位	发明名称	创新点
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	聚四氟乙烯中空纤维多孔膜及其制备方法	结合推压成型与拉伸法,解决了初生纤维脆弱、孔径和孔隙率难以控制的问题,工艺简单且无污染 <sup>[11]</sup>
上海碧科清洁能源技术有限公司、中国科学院大连化学物理研究所	一种超疏水性聚四氟乙烯微孔膜的制备方法、由该方法制得的膜及其应用	通过体相掺杂含氟材料提升疏水性,解决了传统表面改性易脱落的问题,适用于膜接触器脱除气体或膜蒸馏 <sup>[12]</sup>
浙江净源膜科技股份有限公司	一种聚四氟乙烯非均相中空纤维膜的制备方法	提出复合结构,通过控制温度和复合工艺形成非均相结构,提升过滤精度和通量 <sup>[13]</sup>
浙江东大环境工程有限公司	一种聚四氟乙烯微孔膜及其亲水改性方法	通过磺酰化反应实现亲水改性,提升膜的耐酸碱性能,适用于水处理领域 <sup>[14]</sup>

## 1.2 PTFE中空纤维膜的制备工艺

### 1.2.1 静电纺丝法

静电纺丝法是一种制备纳米纤维材料的重要技术,现已被用于制造各种具有高表面积和不同结构

的无机和有机纳米粒子。由于PTFE的高黏弹性,很难将熔融的PTFE旋转成纤维<sup>[15]</sup>。因此,通过在PTFE乳液中加入添加剂,使其通过静电纺丝法制备PTFE膜。静电纺丝法制备的PTFE中空纤维膜更

容易控制纤维膜的厚度、孔隙率和纤维直径。静电纺丝过程中的添加剂也会影响膜的性质<sup>[16]</sup>，需要通过后处理去除，常用方法是膜形成后进行烧结。

SU等<sup>[17]</sup>首先通过静电纺丝法制备由纯PTFE纳米纤维组成的新型PTFE中空纤维膜，然后进行高温烧结，研究了PTFE与PEO（聚环氧乙烷）质量比和烧结温度对所得膜的形貌和性能的影响，确定PTFE与PEO的质量比在92:8为最佳值；纯PTFE膜是在340℃以上烧结后获得的，制备的膜纳米纤维结构显示出高孔隙率和超疏水性。在380℃烧结的膜表现出最高的机械强度，该膜最大拉伸强度、杨氏模量、断裂应变分别为30.5 MPa、53 MPa和315%。该法制备的PTFE中空纤维膜的渗透通量为商用拉伸PTFE中空纤维膜和以前报道的PTFE中空纤维膜的3.2~11.6倍。所制备的PTFE膜具有高通量和稳定的性能，也可以用于处理高盐废水。KANG等<sup>[18]</sup>采用静电纺丝法制备了PTFE/PVA（聚乙烯醇）复合纳米膜，然后通过浸泡和煅烧成功获得了多孔Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE纳米膜，该纳米膜在紫外光照射下具有较好的光催化活性，且可在较宽的pH范围内使用。DONG等<sup>[19]</sup>在PTFE微孔基底上通过静电纺丝法对聚偏氟乙烯-聚四氟乙烯（PVDF/PTFE）共混溶液进行静电纺丝，制备出超疏水纳米纤维膜，研究了原液PTFE含量对PVDF/PTFE纳米纤维膜性能的影响。结果显示，随着PTFE浓度增加，该膜的水接触角和液体进入压力显著提高，PTFE质量分数为12%时，水接触角为151.2°。PVDF/PTFE纳米纤维膜经过15 h的连续分离试验后仍保持18.5 kg/(m<sup>2</sup>·h)的通量和99.9%的脱盐率。真空膜蒸馏通量随进料温度和流速的升高而增加，随渗透液压力的增加而减小。ZHANG等<sup>[20]</sup>通过电纺丝法制备了超疏水PTFE纳米纤维膜（SNM-PTFE）。制备过程先通过溶胶凝胶法制备SiO<sub>2</sub>气凝胶，再将其与PTFE乳液等混合后电纺、烧结得到。该膜太阳能反射率为95.4%，此外，它具有出色的自清洁性能，户外暴露一个月后冷却性能良好，在可穿戴电子、建筑等领域应用潜力巨大。

### 1.2.2 干/湿纺丝法

干/湿纺丝法是一种制备中空纤维膜的重要方法。其基本原理是：将聚合物溶液通过纺丝嘴挤出形成细流，细流先经过一段空气或惰性气体的“干纺程”，在此过程中溶剂发生一定程度的挥发；随后细流进入凝固池，在水或其他凝固剂中固化成纤维膜。该方法具有工艺简单、可控性较强、适合

大规模生产等优点，可广泛应用于水处理、气体分离、生物医学等领域的中空纤维膜制备。TEOH等<sup>[21]</sup>通过干/湿法纺丝制备出了双层聚偏氟乙烯（PVDF/PTFE）复合中空纤维膜，显示出相对较高的膜空隙率（80.5%~88.4%）。

### 1.2.3 包缠法

包缠法是一种通过物理缠绕或包覆手段制备复合型中空纤维膜的工艺，核心是在基膜或支撑结构外包装功能性材料层，以提升膜的性能<sup>[22]</sup>。刘丽英等<sup>[23]</sup>以外径6 mm的不锈钢管作为内芯，将中空纤维束按特定缠绕角缠绕在内芯上，将该缠绕式中空纤维膜应用于膜蒸馏、膜吸收、膜萃取等传质膜分离过程。王峰等<sup>[24]</sup>采用包缠法将PTFE平板膜包覆在中空纤维膜表面，制备PTFE包缠中空纤维膜；通过不对称结构调控PTFE中空纤维膜的泡点及孔隙率。通过藤缠树法改善PTFE包缠中空纤维膜的亲水性。性能测试结果表明，包缠法结合藤缠树法赋予了PTFE包缠中空纤维膜更高通量及通量可恢复性好等特点。

### 1.2.4 推压成型-拉伸法

自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所刘国昌等<sup>[25]</sup>对推压成型-拉伸法制备PTFE中空纤维膜的微孔结构调控技术的研究发现，PTFE分散树脂的初级粒子由分子链平行排布的带状片晶折叠或缠绕而成。微孔结构可通过原料调控（分子量和压缩比）、工艺调控（预成型、推压成型、热处理强化）进行控制。此外，还可以通过涂覆法、气相沉积、包缠法进行后处理。浙江理工大学郭玉海等<sup>[26]</sup>发明了一种PTFE中空纤维膜双向拉伸装置及拉伸方法，该发明可以实现聚四氟乙烯管坯的横向拉伸和纵向拉伸，克服了传统加工设备仅能纵向拉伸的缺陷；由于双向拉伸的实现，可极大地提高聚四氟乙烯中空纤维膜的孔隙率。

### 1.3 制备工艺小结

PTFE材料是性能接近无机材料的有机材料，其优良的化学稳定性、热稳定性和机械性能反而增加了制膜难度，传统的热致相分离和液致相分离制膜方法均难以用于聚四氟乙烯制膜，虽然现在有静电纺丝法、干/湿纺丝法等新型制备工艺出现，但是距其实现工业化稳定量产仍有一定距离；而传统的物理拉伸法——推压成型-拉伸法、双向拉伸法、包缠法等均属于物理拉伸工艺，是制备PTFE产品最核心的工艺，但是其膜孔径的调控对机器设备及工艺的整体要求较高，国外行业龙头如美国戈

尔公司在该细分领域积累了多年的制备经验，短期内很难超越，但是随着国内PTFE制膜厂家不断增加，国内技术的集聚效应必将引来技术突破。

## 2 PTFE中空纤维膜在水处理中的应用

PTFE超滤膜凭借其优良的化学稳定性、热稳定性和机械性能，在水处理领域得到了广泛应用。它能够有效去除水中的多种污染物，提升水质，在饮用水净化、工业废水处理和污水处理回用等方面发挥关键作用。其中以浙江净源膜科技股份有限公司（简称净源科技）的PTFE中空纤维膜产品应用最为广泛，且主要应用于难降解、高浓度废水处理中，例如冶金、印染、电镀、化工、工业园区中水回用等领域。表3为2016—2023年净源科技PTFE中空纤维膜部分典型工程案例。

表3 2016—2023年净源科技PTFE中空纤维膜部分典型工程案例<sup>[27]</sup>

Table 3 Typical engineering cases of PTFE hollow fiber membrane in Zhejiang Jingyuan Membrane Technology Co., Ltd. from 2016 to 2023

项目名称	应用领域	规模/ (m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	投运 年份
中国中化控股有限责任公司年产5 000 t芳纶纤维废水综合处理项目	化工	5 000	2022
万华化学集团股份有限公司聚氨酯废水MBR处理项目	化工	2 000	2017/ 2023
中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司废水回用项目	石化	4 800	2022
天脊煤化工集团股份有限公司焦化废水处理项目	焦化	7 200	2018
山东省新和成制药有限公司医药废水项目	制药	3 000	2019
浙江逸盛石化有限公司PTA废水MBR项目	化工	14 000	2021
杭州钢铁股份有限公司钢铁废水中水回用项目	钢铁	25 000	2016
昊华骏化集团有限公司MBR项目	化工	2 200	2021
鲁西化工集团股份有限公司锅炉补给水项目	化工	74 000	2022
天虹纺织(香港)控股有限公司印染废水处理项目	印染	5 000	2013
广东揭阳中德金属表面处理工业园区电镀废水零排放项目	电镀	6 500	2016
山东阳谷县污水处理厂养殖废水处理项目	养殖	20 000	2012
山东省威海市荣成第一污水处理厂生活污水中水回用项目	市政	15 000	2019
光大环保(中国)有限公司无锡锡东垃圾焚烧发电厂渗滤液项目	垃圾 渗滤液	900	2017
广东韶关市粤华电力有限公司锅炉补给水处理项目	工业 超纯水	2 400	2016
宁波水务环境集团有限公司制水分公司江东自来水厂	饮用水	10 000	2018

### 2.1 PTFE中空纤维膜在PTA废水MBR膜处理中的利用

浙江逸盛新材料有限公司中水回用项目建设于2020年，系统设计处理水量15 000 m<sup>3</sup>/d，进水水源为厂内循环冷却水排水及厂内蒸发后的冷凝水，经收集处理后作为循环水补水使用。其中MBR膜系统目前采用浙江净源膜科技股份有限公司生产的PTFE中空纤维膜。收集的废水在进入生化系统前保证微生物处于最佳的活性状态。冷却塔出水进入臭氧氧化池，之后进入生化系统，在微生物作用下对污染物进行降解。曝气池出水通过水泵提升至膜生物反应(MBR)池，在产水泵的作用下通过MBR膜组件，使泥水完全分离。通过膜的高效截留作用，绝大部分微生物和大分子有机物均被截留在生化池中，并延长其在池中的停留时间，污染物得到最大限度的降解。MBR出水一部分进入反渗透系统进行脱盐处理，产水直接用压力送至外界产水池利用，浓水与部分MBR出水混合排放至外界排放监测池。经过MBR系统处理后，出水 $\rho(\text{COD})$ 基本维持在20~30 mg/L，其平均去除率达到72%以上。PTFE膜经过高浓度的NaOH碱洗和HCl酸洗可再生。

### 2.2 PTFE中空纤维膜在化工废水MBR膜处理的应用

宁波万华工业园园区综合废水处理厂中，由于排放要求提高，中水回用后的反渗透浓水需要进行深度处理，该水具有可生化性差、盐分高、总氮高等特点，废水中的污染物通过厌氧、好氧处理，在微生物作用下去除有机物、氨氮、总氮等。好氧池出水后进入MBR系统，通过膜的高效截留作用，产水进入产水池，一部分进入中水回用装置进行再次回用，另一部分进行纳管排放。该项目处理能力7 200 m<sup>3</sup>/d，采用净源科技的PTFE中空纤维膜，膜系统于2018年投用至今，进水 $\rho(\text{COD})$ 基本在150~300 mg/L， $\rho(\text{总氮})$ 在100~200 mg/L，部分时段的进水 $\rho(\text{COD})$ 达到400 mg/L以上， $\rho(\text{总氮})$ 达到250~300 mg/L。经过MBR系统处理后，出水 $\rho(\text{COD})$ 基本维持在40~100 mg/L， $\rho(\text{总氮})$ 小于25 mg/L。即使在受到进水水质波动冲击时，也能保持稳定达标，具有一定的抗冲击能力和系统稳定性。

膜系统的日常清洗采用次氯酸钠、盐酸、柠檬酸等易于获取的药剂。当因承受冲击负荷膜污染加剧后，在碱洗过程中加入氢氧化钠，能够取得良好的清洗效果。

此外，因现场操作、检修等原因，出现过膜脱

水导致的通量下降,通过再生活化后,通量恢复设计值,取得良好的恢复效果。

该项目运行费用主要包括人工费、药剂费、能耗、膜更换费用、设备折旧费、设备系统维修维护费用等直接成本。其中人工费0.35元/t,药剂费0.04元/t,能耗费0.60元/t,设备折旧费0.40元/t,维修维护费0.03元/t,总计1.42元/t。能耗费、人工费和设备折旧费占比均超过20%,分别为42.25%、24.65%和28.17%,是运行费用的主要构成成本。

### 2.3 PTFE中空纤维膜在自来水预处理中的应用

宁波市自来水有限公司江东水厂是向宁波市中心城区供水的主力水厂之一,该厂是通过工程改造,即在保留混凝沉淀工艺的基础上,将原有的虹吸滤池改造为浸没式膜滤池,改造完成后向外供水能力达到 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ <sup>[28]</sup>。该项目于2018年应用了PTFE中空纤维膜。浙江工业大学张祚群等<sup>[29]</sup>以非均质PTFE中空纤维超滤膜为研究对象,在近5年的运行时间内系统对比了PVDF和PTFE中空纤维超滤膜在自来水厂长期应用过程中的运行阻力和膜污染情况,并系统分析不同化学清洗剂对两种膜的清洗效果,旨在为该水厂超滤系统长期稳定运行提供一定的借鉴。研究表明,相对于PVDF中空纤维复合膜,非均质PTFE中空纤维膜不仅拥有较低的固有阻力(-70%)和膜污染带来的阻力,而且在近5年同等压力参数运行过程当中,平均膜通量为 $54.07 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,是PVDF中空纤维复合膜的1.4~1.5倍;Fe、Al等高价阳离子的无机污染物以及金属有机络合物在膜表面的沉积是PTFE膜阻力增加的主要因素;无机胶体和有机大分子在膜表面的堆积以及有机小分子污染物在膜孔内部的吸附是PVDF膜阻力增加的主要原因;柠檬酸(CA)和盐酸(HCl)溶液作为单一清洗剂时,通过络合协同作用,在清洗PTFE膜表面金属沉积物的同时,可以将有机金属络合物协同剥离膜表面,产生很好的清洗效果;单一清洗剂包括CA、HCl和NaOH溶液等,很难同时去除PVDF膜表面的污染垢和堵塞在膜孔内部的污染物,清洗效果有限。

### 2.4 PTFE中空纤维膜在垃圾渗滤液处理中的应用

在渗滤液处理技术发展初期阶段,受膜材质等条件的限制,内置式膜只限于在低浓度的生化处理系统中使用,所处理污泥质量浓度通常不超过8 g/L,而外置式膜可以承受的污泥质量浓度高达40 g/L。垃圾渗滤液处理系统很少使用内置式膜。

近年来,由于新材料的应用,使得中空纤维膜

的应用范围更加广泛,例如以PTFE为材质的中空纤维膜,具有更加良好的性能,其中最大的特点就是可以适应较高的污泥浓度,使得中空纤维膜在高浓度废水处理领域的应用成为可能。工程实例证明,内置式膜在垃圾渗滤液处理工程中能取得良好的运行效果,可大幅节省能耗、降低运行成本<sup>[30]</sup>。

### 2.5 PTFE中空纤维膜在脱氨方面的应用

某制药厂在生产过程中会产生 $300 \text{ m}^3/\text{d}$ 高浓度氨氮废水, $\rho(\text{氨氮})$ 为 $3\ 000 \sim 5\ 000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{COD}) \leq 8\ 000 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{盐}) \leq 10\ 000 \text{ mg/L}$ ,属于典型的高氨氮、高盐、高有机物废水。为避免废水中的氨氮对后续生物处理的冲击及保证最终出水氨氮指标合格,需要先脱除废水中大部分氨氮。脱氨系统采用的工艺流程为:来水经湿式氧化、MVR蒸发器、换热降温、加碱、超滤等处理后首先进入原水罐,经原水泵提升至PTFE膜脱氨装置进行氨氮脱除,脱氨后产水送至生化池进一步处理。PTFE膜脱氨系统因使用寿命长、脱氨效率高、可清洗再生、不易断丝润湿等特点,成为该厂高氨氮废水改造的首选。调试及后期的长时间运行证明,PTFE膜脱氨系统不仅可以保证出水氨氮合格,也可以保证硫酸铵量稳、浓度高。由该制药厂废水处理经验可知,PTFE膜可适用于不限于制药行业的“三高”废水处理。

## 3 PTFE中空纤维膜在水处理中面临的挑战与发展方向

### 3.1 PTFE中空纤维膜所面临的挑战

经过50多年的发展,我国膜分离技术和产业发展都取得了长足的进步,建立了适合我国国情的膜材料设计与制备的理论框架,形成了一系列具有自主知识产权、性能良好的膜产品,开发了系列膜集成技术和装备。但与美国、日本、欧洲等膜产业强国和地区相比,我国中空纤维膜技术和产业当前还存在明显不足<sup>[31]</sup>。以PTFE中空纤维膜产品为例,高端膜市场仍被国外企业垄断,在国内企业没有打破垄断之前PTFE膜产品价格是普通有机膜的10倍甚至更多。虽然国内已经有不少PTFE中空纤维膜产品,但是相对于普通的有机中空膜,其应用主要面向高附加值领域,因此PTFE中空纤维膜应用的相关研究也不够丰富。除此之外,PTFE中空纤维膜从材料到应用,也存在不少挑战。

#### 3.1.1 制膜原材料国产化率低,PTFE中空纤维膜品类有限

国产原料在分子量及其分布指数控制等关键

指标上,与国外同类产品仍存在明显差距,部分材料甚至面临国外禁运的局面。我国膜科技产业与上游原材料产业之间的协同创新不够充分,尤其是半导体、生物医药分离等特种膜技术与产品市场仍被国外企业垄断,是当前亟须突破的“卡脖子”环节。剖析原因,我国科研投入力度不足,产学研用协同缺失,创新成果转化滞后。与国外同类产品相比,国产PTFE中空纤维膜也仅应用于水处理领域,且膜分离精度、制备成本等各方面都有待改善。

### 3.1.2 PTFE中空纤维膜的疏水性强

PTFE的分子结构使其具备疏水特性。首先,PTFE结构中氟原子对称排布,强电负性及高键能降低了PTFE膜的表面能。其次,PTFE材料具有低于水的表面张力,进而液体不能在PTFE材料表面完全润湿,使得表面亲水效果降低。最后,PTFE材料的溶度参数较小,使得PTFE材料与聚合物的亲和性及黏附性较差,无法通过与其他聚合物黏附改变膜表面性能。膜表面活性基团少,导致膜表面能低,亲水性下降。但是PTFE膜孔成型机制与传统有机相分离膜完全不同,其膜表面的网状结构的表面张力更低,通过克服膜表面的表面张力和压力,即使是疏水状态,也可以使水渗过膜层建立流动,从而起到固液分离的作用。但是在上述过程中,分离膜的厚度、孔隙率和膜表面的调控起到至关重要的作用。而应用过程中,由于应用案例较少,用户对材料特性的了解比较有限,因此需要膜厂家和行业技术人员对用户做更多的宣贯与普及。

### 3.1.3 PTFE膜材料的循环利用

作为一种过滤材料,PTFE膜材料的循环利用是目前行业亟待解决的问题之一。肖长发等<sup>[31]</sup>在废旧膜材料回收方面,针对膜材料开展失效机制研究,构建膜材料成分、理化性能与微结构演化模型及评估方法。开发膜材料延寿及再制造新工艺,实现废旧膜材料的最大化利用。研究再制造膜材料与应用过程的匹配技术,形成废旧复合膜材料高效回收及高值化再利用的成套技术。研发膜材料标识与识别技术及分拣技术,搭建专业技术服务平台,推动废旧膜产品的资源化再利用,以解决每年数千万平方米膜组件退役所产生的大量固体废物及资源浪费问题。PTFE中空纤维膜材料的回收与循环利用同样也存在着上述问题,但是PTFE膜材料具有较好的化学稳定性,因此在回收及循环利用方面,具有更高的可行性。

## 3.2 PTFE中空纤维膜制备技术的发展方向

### 3.2.1 PTFE中空纤维膜的亲水改性

PTFE表面能低,导致PTFE分离膜疏水性强,限制其在液固分离中的应用。国内外学者对PTFE材料的亲水改性进行了大量研究,可通过物理方法或化学方法对PTFE材料亲水改性。其主要方式是使C—F共价键断裂,然后通过自由基聚合、ATRP等化学反应将功能性基团接枝在PTFE材料表面,赋予材料亲水性。

化学腐蚀法:通过该方法,自由基能够破坏PTFE膜表面的C—F键,促使膜表面的氟原子脱离。与此同时,膜表面留存了一些相关的极性基团。这使得膜的表面能显著提升,表面接触角减小,实现亲水性提高。钠-萘溶液常用于对膜进行改性。SHOICHET等<sup>[32]</sup>采用钠萘试剂对PVDF、聚四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)及聚三氟氯乙烯(PCTFE)薄膜进行表面改性,引入—CO<sub>2</sub>H功能基团,可提高亲水性。但化学腐蚀法改性PTFE材料表面润湿性能的过程极难控制,且处理深度一般为纳米级。化学腐蚀法改性会引起C—F共价键断裂,导致材料物理化学性能下降。等离子体表面改性技术是比较适合工业化的主流技术,它使用未结合的正负粒子的电中性介质进行改性,该介质广泛用于材料表面清洁、灭菌、活化和接枝。等离子体技术可以提供可控的PTFE表面化学改性,而不会影响本体性能的方法,因此,它是PTFE膜表面改性中最有前景的技术。等离子体改性处理方式多样,如等离子体表面活化、等离子体诱导接枝和等离子体聚合。但该处理技术对设备要求高,限制其在工业中的应用。等离子体化学接枝是指先采用含原子、分子、电子、光子、自由基及离子亚稳态和激发态的气体对PTFE分离膜表面刻蚀,引入活性种,后通过化学聚合反应接枝含特定功能基团的单体,以此控制PTFE分离膜的表面特性。LIU等<sup>[33-34]</sup>用H<sub>2</sub>等离子及O<sub>3</sub>处理PTFE分离膜表面,引入C—OH活性基团,后利用ATRP反应在含活性基团的分离膜表面接枝,引入—SO<sub>3</sub>H基团。结果表明,改性PTFE分离膜水接触角降至50°,亲水性能改善。PACHCHIGAR等<sup>[35]</sup>用射频氩等离子体对PTFE进行表面处理,结果显示,随着射频功率从50 W增加到300 W,PTFE的表面水接触角先增大后减小,在30 min、较高功率下处理时,水接触角大幅度下降,300 W处理后水接触角为14°。ABURATANI等<sup>[36]</sup>在PTFE膜表面使用等离子体接枝聚合处理,

经过等离子体接枝聚合丙烯酸、醋酸以及丙烯酸与甲酸的混合物,结果显示,氟碳聚合物薄膜接触角减小,亲水性提高。

原子层沉积改性:原子层沉积(ALD)可以在具有强结合力的材料上成功沉积多种金属氧化物,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。该方法易于控制结构,可通过改变沉积周期来改变厚度。此外,ALD工艺可以将颗粒均匀地分布在涂层膜的内部孔中。图3显示了原子层沉积的方式<sup>[9]</sup>。前体A被吸附后,多余的部分通过吹扫气体从表面区域解吸。然后,前体B与A反应并产生均匀沉积。

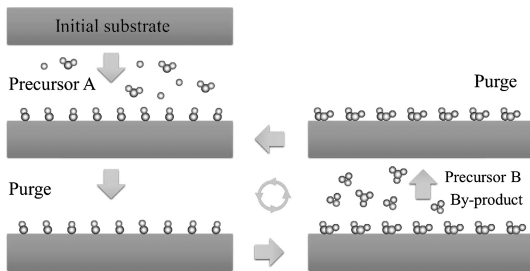


图3 原子层沉积(ALD)工艺

Fig. 3 Process of atomic layer deposition (ALD)

### 3.2.2 PTFE膜材料回收

由于纯的PTFE材料性能稳定,机械粉碎法是目前比较通用的PTFE材料的回收方法,具体是指将PTFE废料清洗干净后,利用切割机、球磨机、气流粉碎机将其粉碎。机械粉碎法具有高效、节能、回报率高等特点,同时也是工业生产最易实现的方式。通过机械力使PTFE废料粉碎,根据不同的工艺设置,可以得到不同细度的PTFE细粉。由于机械粉碎法对纯度要求较高,目前此方法主要针对生产过程中的瑕疵产品、机械磨屑废料及剩余料,当然PTFE中空废弃膜材料在机械粉碎之前,通常会采取清洗或辐射、冷冻的方法预处理。张固山<sup>[37]</sup>对PTFE废料进行洗涤、干燥、破碎(分选)、预热处理、球磨、分级、压制流程的探究,为PTFE机械粉碎回收法工艺的应用提供理论基础,为经回收工艺产出的PTFE废料利用提供理论支持。

## 4 结论与展望

PTFE中空纤维膜凭借其优异的综合性能,已成为水处理和工业分离领域的主要材料之一。我国在PTFE技术研发和应用规模上已取得显著进展,并且取得了原创性技术突破,但需正视原材料、工艺稳定性及回收体系等短板。未来,通过技术创新、产业协同与政策支持,有望实现PTFE膜全产

业链自主可控,推动我国从“膜应用大国”向“膜技术强国”跨越,为全球水资源可持续利用和绿色工业发展提供中国方案。

### [参考文献]

- [1] 刘辰婧.工业水处理中的膜分离技术应用方式[J].清洗世界, 2025,41(2):12-14.
- [2] EZUGBE E O, RATHILAL S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review[J]. Membranes, 2020, 10(5): 89.
- [3] 陈伟东.超滤膜污染问题及防控清洗方法[J].科技视界, 2018(12):237-238.
- [4] GEORGE J, ANAND S S, SENTHIL K P, et al. Biocatalytic polymeric membranes to decrease biofilm fouling and remove organic contaminants in wastewater: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(3): 1897-1927.
- [5] GU J, XU S D, LU X L, et al. Study on the membrane formation mechanism of PVDF/PVDF-CTFE blends[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 142: 104655.
- [6] TSEHAYE M T, VELIZAROV S, VAN DER BRUGGEN B. Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 157: 15-33.
- [7] VATANPOUR V, PASAOGU M E, KOSE-MUTLU B, et al. Polyacrylonitrile in the preparation of separation membranes: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(17): 6537-6558.
- [8] 张成,谢继凯,郭家杏,等.聚四氟乙烯改性研究进展[J].中国塑料, 2024,38(11):137-143.  
ZHANG C, XIE J K, GUO J X, et al. Research progress in modification of polytetrafluoroethylene [J]. China Plastics, 2024, 38(11): 137-143.
- [9] FENG S S, ZHONG Z X, WANG Y, et al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 332-349.
- [10] 周亮,杨井路,汪慧杰,等.聚四氟乙烯膜分离技术在含油废水处理中的应用进展[J].化学通报, 2023, 86(10):1250-1257.  
ZHOU L, YANG J L, WANG H J, et al. Application of polytetrafluoroethylene membrane separation technology in the treatment of oily wastewater [J]. Chemistry Bulletin, 2023, 86(10): 1250-1257.
- [11] 刘国昌,吕经烈,关毅鹏,等.聚四氟乙烯中空纤维多孔膜及其制备方法:CN102961976B[P].2015-09-23.
- [12] 曹义鸣,孙承贵,康国栋,等.一种超疏水性聚四氟乙烯微孔膜的制备方法、由该方法制得的膜及其应用:CN104437126B [P].2017-07-21.
- [13] 浙江净源膜科技股份有限公司.一种聚四氟乙烯非均相中空纤维膜的制备方法:CN103949165B[P].2016-04-13.
- [14] 赵远飞,金王勇,冯涛.一种聚四氟乙烯微孔膜及其亲水改性方法:CN115245743A[P].2022-10-28.
- [15] GOESSI M, TERVOORT T, SMITH P. Melt-spun poly

- (tetrafluoroethylene) fibers [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(19): 7983–7990.
- [16] FENG Y, XIONG T R, JIANG S H, et al. Mechanical properties and chemical resistance of electrospun polytetrafluoroethylene fibres [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(29): 24250–24256.
- [17] SU C L, LI Y P, CAO H B, et al. Novel PTFE hollow fiber membrane fabricated by emulsion electrospinning and sintering for membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 583: 200–208.
- [18] KANG W M, LI F, ZHAO Y X, et al. Fabrication of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PTFE nanofiber membranes and their application as a catalyst for dye degradation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(39): 32646–32652.
- [19] DONG Z Q, MA X H, XU Z L, et al. Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation [J]. *Desalination*, 2014, 347: 175–183.
- [20] ZHANG Y X, DU X F, HUANGFU J W, et al. Self-cleaning PTFE nanofiber membrane for long-term passive daytime radiative cooling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151831.
- [21] TEOH M M, CHUNG T S, YEO Y S. Dual-layer PVDF/PTFE composite hollow fibers with a thin macrovoid-free selective layer for water production via membrane distillation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 684–691.
- [22] 车振宁, 刘国昌, 郭春刚, 等. PTFE中空纤维微孔膜制备工艺及应用研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7): 138–141.
- CHE Z N, LIU G C, GUO C G, et al. Progress in preparation and application of PTFE hollow fiber microporous membrane [J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(7): 138–141.
- [23] 刘丽英, 李利君, 丁忠伟, 等. 缠绕式中空纤维膜组件强化膜两侧传质过程 [J]. *膜科学与技术*, 2005, 25(6): 17–20.
- LIU L Y, LI L J, DENG Z W, et al. Mass transfer enhancement of tube and shell side in coiled hollow fiber membrane module [J]. *Membrane Science and Technology*, 2005, 25(6): 17–20.
- [24] 王峰, 朱海霖, 张华鹏, 等. 聚四氟乙烯包缠中空纤维膜的制备及其亲水改性 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(2): 35–38.
- WANG F, ZHU H L, ZHANG H P, et al. Preparation and hydrophilic modification of polytetrafluoroethylene hollow fiber membrane [J]. *Journal of Textiles*, 2016, 37(2): 35–38.
- [25] 刘国昌, 高从塔, 郭春刚, 等. PTFE中空纤维膜微孔结构调控技术研究进展 [J]. *功能材料*, 2016, 47(Z1): 38–48.
- LIU G C, GAO C J, GUO C G, et al. Research progress on microporous structure regulation technology of PTFE hollow fiber membrane [J]. *Functional Materials*, 2016, 47(Z1): 38–48.
- [26] 郭玉海, 朱海霖, 王峰, 等. 一种聚四氟乙烯中空纤维膜双向拉伸装置及拉伸方法: CN104190268A [P]. 2016–09–14.
- [27] 邓祥, 魏源送, 王志伟, 等. 中国水处理行业可持续发展战略研究报告: (膜工业卷IV) [M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2024: 167–168.
- [28] 王秀芳. 超滤膜技术在宁波市江东北水厂升级改造中的应用 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(18): 77–79.
- WANG X F. Application of UF membrane technology to upgrading of wastewater Ningbo Jiangdong Water works [J]. *China Water and Drainage*, 2016, 32(18): 77–79.
- [29] 张祚群, 苏功建, 高扬, 等. 水厂超滤系统中非均质PTFE和PVDF中空纤维复合膜运行阻力和膜污染对比研究 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(4): 99–109.
- ZHANG Z Q, SU G J, GAO Y, et al. Study on the operational resistance and pollution of PTFE and PVDF hollow fiber composite membranes in submerged filtration systems of drinking water plants [J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(4): 99–109.
- [30] 杜昱, 岳峥, 吕国庆, 等. 垃圾渗滤液处理系统内置式膜和外置式膜比较 [J]. *中国给水排水*, 2015, 31(20): 26–29.
- DU Y, YUE Z, LV G Q, et al. Comparison of Built-in Membrane and External Membrane Applied to Landfill Leachate Treatment System [J]. *China Water Wastewater*, 2015, 31(20): 26–29.
- [31] 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.
- XIAO C F, HE B Q, WU C R, et al. Development Strategy of Hollow Fiber Membrane Technology and Industry in China [J]. *Strategy Study of CAE*, 2021, 23(2): 153–160.
- [32] SHOICHET M S, MCCARTHY T J. Convenient syntheses of carboxylic acid functionalized fluoropolymer surfaces [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(5): 982–986.
- [33] LIU Y L, LUO M T, LAI J Y. Poly(tetrafluoroethylene) film surface functionalization with 2-bromoisobutryl bromide as initiator for surface-initiated atom-transfer radical polymerization [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(3): 329–333.
- [34] LIU Y L, HAN C C, WEI T C, et al. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from porous poly(tetrafluoroethylene) membranes using the C-F groups as initiators [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(10): 2076–2083.
- [35] PACHCHIGAR V, GAUR U K, AMRUTHA T V, et al. Hydrophobic to superhydrophobic and hydrophilic transitions of ar plasma-nanostructured PTFE surfaces [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2022, 19(9): 2200037.
- [36] ABURATANI Y, KUROKI T, HIBINO T, et al. Preparation of PTFE film with adhesive surface treated by atmospheric-pressure nonthermal plasma graft polymerization [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2010, 46(5): 1715–1721.
- [37] 张固山. 废旧聚四氟乙烯滤袋的清洗回收研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- ZHANG G S. Research on Cleaning and Recycling of Waste Polytetrafluoroethylene Filter Bags [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.