



环境响应型智能膜及其在膜蒸馏中的研究进展

郑利兵^{1,2,3,✉}, 高瑞^{1,2,4}, 段宁鑫^{1,2}, 苑宏英⁴, 员建⁴, 魏源送^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085; 3. Department of Chemical Engineering, KU Leuven, 3001 Leuven, Belgium; 4. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384

摘 要 膜蒸馏具有分离效率高、污染势低、操作简便等优势, 在工业废水处理与资源化中具有显著优势。但膜污染和膜润湿问题仍悬而未决, 限制其实际工程应用。环境响应型智能膜可感知外界环境条件变化后进而改变自身结构、特性与性能, 故在膜法水处理领域极具应用潜力。该研究系统总结了 pH、温度、光、电场及磁场响应型智能膜的响应机制及在水处理中的研究进展, 综述了智能膜在 MD 中应用的现状。结合环境响应机制与 MD 的特点, 重点讨论了环境响应型智能膜在解决 MD 过程中存在的膜污染、膜润湿、低通量及长期稳定性差等问题的潜力, 并对其在 MD 中应用的主要挑战及未来研究方向进行了展望。研究认为特殊润湿性智能膜的开发可为 MD 技术的发展与应用提供新方向, 实现高效、稳定、简单、经济的智能膜的开发并明确其在 MD 过程机理, 可推动 MD 技术的工业化应用。

关键词 膜蒸馏; 环境响应智能膜; 膜污染; 膜润湿; 特殊润湿性

随着《工业废水循环利用实施方案》和《关于推进污水资源化利用的指导意见》等文件的颁布, 工业废水深度处理与回用及其近零排放已成为我国未来水处理领域的重要工作。但工业废水污染物组成复杂且浓度高、性质多变、常呈酸碱特性, 高盐和有机物的同时赋存导致处理过程复杂、处理难度大、处理效率低且稳定性差^[1-3]。膜蒸馏 (membrane distillation, MD) 技术可用于超高浓度废水处理, 具有操作压力低、分离效率高、膜污染低等优势, 已被证明是高浓高盐工业废水处理的一种可靠的解决方案^[4]。但 MD 过程仍存在膜污染与膜润湿等问题, 显著限制 MD 在实际工程中的应用。

近年来, 为推动 MD 的工业化应用, 在膜材料、膜组件、操作方式及组合工艺等方面开展了大量的研究^[5]。为解决膜污染和润湿问题, 疏水膜^[6-7]、超疏水膜^[8-9]、Janus 膜、全疏膜等具有特定界面结构与特性的特殊润湿性膜^[10-11]的设计和制备取得快速发展。但高浓度的污染物、复杂的有机-无机耦合作用、低表面能污染物的疏水-疏水作用等仍会导致 MD 过程的失效^[12]。膜污染和膜润湿仍是 MD 的关键难题, 是影响其工业应用的重要因素。环境响应智能膜是一类可以感知外界环境条件变化而改变自身结构和特性的新型膜材料^[13-15], 在 pH、温度、光、电场、磁场等条件的作用下, 膜孔径、表面结构、亲疏水性、荷电等性质发生转变, 实现原位的浓差极化的削减、膜污染的物理及化学去除与精准筛分。因此, 环境响应型智能膜近年来得到了广泛的关注, 在新材料设计与性能^[16-17]、制备方法开发^[18-19]及其在水处理中应用^[20-21]方面取得快速的发展。MD 相比其他膜技术同步传质与传热, 同时存在温差极化与浓差极化现象, 因此出现膜污染和膜润湿的双重问题。将刺激-响应概念引入 MD 用膜, 有望实现污染的自清洁与膜润湿的原位控制, 提高 MD 的长期稳定性, 推动 MD 工业化应用。因此, 环境响应型特殊润湿性膜的制备是 MD 用膜材料的一个重要研发方向。本文综述了 MD 用膜研究的发展历程及膜污染、膜润湿的解决方案与环境响应智能膜的响应机制; 结合环境响应智能膜在 MD 中的研究现状, 探讨了环境响应智能膜在缓解膜污染/润湿机制潜在优势, 认为环境响应智能膜是解决 MD 问题的一个有效策略, 对 MD 的发展及实际应用具有重大意义。

收稿日期: 2023-12-26 录用日期: 2024-01-06

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目 (52270081); 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51908539); 欧盟玛丽居里项目 (101059796)

第一作者: 郑利兵 (1989—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为膜法水处理, lbzheng@rcees.ac.cn ✉通信作者

1 环境响应智能膜及其在水处理中的应用研究

环境响应智能膜是一种新型膜材料,可对外界条件(pH、温度、光、电场、磁场等)的调控刺激产生响应,使自身的结构、性质及性能发生改变。将环境敏感型材料引入膜制备过程可在外界条件刺激下改变膜表面微观结构、膜孔径及表面亲疏水性,进而改变膜分离特性,在水处理行业中具有显著优势。环境响应智能膜是通过膜与具有特殊环境响应特性的聚合物或纳米材料结合实现刺激响应特性,依据其耦合的过程其制备方法可分为基材膜修饰法、基材修饰成膜法和共混成膜法。此外,聚合物或纳米材料的加入还可提高膜的物理化学稳定性与机械性能,具有延长膜使用寿命的潜力。随着对膜污染控制、精准分离与可控分离的要求的不断提高,环境响应智能膜得到广泛的关注和迅速发展。根据响应方式的不同可将其分为:pH 响应型、温度响应型、光响应型、电场响应型和磁响应型等。

1.1 pH 响应型智能膜

pH 响应型智能膜可通过环境 pH 或离子强度的变化改变膜表面特性或膜孔结构,进而实现对膜分离过程的调控。pH 响应型智能膜在药物释放、分子识别以及物质分离等领域应用较为成熟,因其调节方式简单方便、绿色环保,近几年在膜法水处理行业中受到广泛关注。根据其通量随 pH 变化趋势的不同,又可将其分为正响应与负响应 2 种^[21]。pH 正响应即功能材料在低 pH 条件下发生溶胀,随着 pH 升高逐渐收缩使膜孔径变大,水通量增加;pH 负响应即功能材料在高 pH 条件下发生溶胀,随着 pH 的降低逐渐溶胀使膜孔增大,提高水通量。一般来说,具有弱碱性基团的聚合物易实现质子化或去质子化,广泛应用于制备 pH 响应型智能膜。在酸性条件下,聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)由于-N(CH₃)₂基团之间的静电排斥作用发生溶胀质子化,关闭膜孔;在中性条件下由于去质子化作用而收缩,膜孔打开。具有弱酸性基团的聚合物也可通过 pH 改变得到或失去质子,在 pH 响应型智能膜制备中得到应用。聚乙二醇甲基醚(PEGME)和 PAA 的聚合物高分子链,由于其羧基之间分子间氢键以及疏水相互作用在低 pH 下而收缩使平均孔径增加;而在高 pH 下,-COOH 基团解离为-COO⁻,导致聚合物的电荷密度增加溶胀,从而减小膜孔径。膜孔径的改变可有效控制污染物的截留与释放,使污水处理智能化。

pH 响应型智能膜可根据溶液 pH 的变化实现水通量控制和物质分离等目的,并减少污染物的释放。TUFANI 等^[22]通过化学气相沉积法在阳极氧化铝(AAO)模板孔壁上包覆聚甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯(p(MAA-co-EGDMA))聚合物,制备了一种具有单向运输性能的 pH 响应型智能膜,膜孔大小可通过进料的 pH 进行调控,实现了污染物(牛血清白蛋白分子)的储存和释放。LIU 等^[23]将聚苯胺/聚酰亚胺与聚乙炔亚胺交联制备 pH 响应智能膜,聚苯胺(PANI)链通过质子化和去质子化作用实现收缩或延伸,在 pH 为 8 和 2 的条件下可实现对 Alcian Blue 8 GX、Orange II 和 NaCl 三组分混合物的精确分离。污染物的精确分离有助于将污水中有毒有害物质分离,降低污水复杂程度,达到物质回收以及零排放的目的。

pH 的调整也可以实现某些聚合物的结构和荷电性质的改变,可用于实现 pH 响应型智能膜表面亲疏水性的改变,实现油水分离或自清洁。CHENG 等^[24]通过接枝聚丙烯酸(PAA)制备了一种具有 pH 响应型的树枝状纳米纤维膜。通过改变溶液 pH 使其发生质子化与去质子化,令自身伸展或收缩,并转变膜面油/水润湿性,使其在重力条件下实现了油水分离,且该过程可逆。OH 等^[25]研究发现随着 pH 值的变化,GO 膜的关键特性(例如电荷、层间距)可发生显著变化,因此,可以实现污染物的可控分离。在中性 pH 下,对多价离子具有很高的去除率(无论电荷多少与亲疏水性如何),而对单价离子的去除率较低。同时,调整 pH 使膜面带负电荷可具有良好的防污性能,活性层内的局部正电荷可以增强对阳离子和带正电有机污染物的去除效果。LIU 等^[26]采用相转化法制备疏水膜并原位组装 P4VP 微凝胶使其具有 pH 响应性。随着外部 pH 的变化,嵌入通道表面的微凝胶由于内部吡啶基团的质子化和去质子化过程,通过收缩与延展破坏污染物形貌使其变得松散易于去除,使 pH 响应膜具有自清洁性能。

pH 智能响应膜调控简单方便,通过膜孔的改变可调控水通量大小以及污染物的储存与释放。同时,pH 响应型智能膜还可对物质进行有效分离,降低污水处理负荷与成本。通过外界条件的刺激,pH 智能响应膜材料可使自身亲疏水性发生转变,有助于油水分离以及污染物的去除。但 pH 响应型智能膜重复利用性及响应材料与污染物作用机制还需进一步探究,且其在水处理过程中的实际应用可行性仍有待商榷。

1.2 温度响应型智能膜

随着温敏材料的发展,温度引起膜结构和形貌的变化在智能响应材料中也备受关注。将温度响应型聚合物与膜材料结合,利用聚合物在最低临界溶解温度(LCST)下性能的突变,实现膜结构和性质的调控,进而改变膜通量与截留率等。常用的温度响应型智能膜材料有:酰胺类、聚醚、醇类和羧酸类等。其中,聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)研究最广,其LCST为32℃。当温度低于32℃时,水分子和PNIPAM的酰胺基团形成氢键,PNIPAM分子链呈伸展状态,呈亲水性;当温度高于32℃时,氢键裂解,PNIPAM分子链呈收缩状态,呈疏水性。PNIPAM温度响应型智能膜是通常采用等离子体接枝法、光接枝法和辐照接枝法制备。聚丙烯酸(PAAc)与聚丙烯酰胺(PAAm)也可用于制备温度响应型智能膜,但其响应机制与PNIPAM相反。当溶液温度低于LCST时,形成PAAm/PAAc复合物,膜孔打开;而当温度高于LCST是发生溶胀,氢键断裂使膜孔闭合。同时,温敏聚合物的单体自身特性也是影响温度响应型膜的重要因素。对于NIPAM基温敏聚合物来说,亲水单体会导致共聚物LCST升高,而疏水单体则会导致共聚物LCST降低,因此,通过聚合物性质的改变可以实现LCST的调整,可满足不同膜过程对温度调控的需求。XIE等^[27]系统研究了亲水单体与疏水单体添加量对环境响应智能膜响应温度的影响,发现通过调整NIPAM共单体溶液中亲水单体丙烯酰胺(AAM)或疏水单体甲基丙烯酸丁酯(BMA)的含量,可有效控制温度响应型智能膜材料的响应温度。在NIPAM单体溶液中加入7%的AAM,响应温度可提高到40℃;在NIPAM共单体溶液中加入10%的BMA,响应温度可降低到17.5℃。

温度响应材料可应用于制备特殊润湿性膜,通过温度的变化实现膜面亲疏水性的调控。LIU等^[28]受植物叶片在高温下气孔闭合启发,将氧化石墨烯与PNIPAM结合制备了一种温度响应型智能膜,通过温度的变化改变氧化石墨烯空间结构,控制产水通量并实现了小分子物质的精确分离,去除相关污染物。OU等^[29]将PNIPAM水凝胶涂覆在聚氨酯弹性体(TPU)表面来制备温度响应型智能膜,利用TPU-PNIPAM膜的分层结构增加的表面粗糙度。当温度在25~45℃内变化时,可实现膜表面亲、疏水性的切换(该膜在室温25℃时超亲水,在超过PNIPAM的LCST时变成超疏水),通过温度的调控,油水混合物的分离效率大于99.26%。WANG等^[30]通过控制反应温度、反应时间等优化制膜条件,有效地控制了膜表面润湿性,进而实现了油水混合物高效分离。

温度响应型智能膜除了具有上述分离小分子以及调整膜面润湿性外,还可以实现有效的抗污染,实现自清洁。MAO等^[31]采用凹凸棒土(ATP)纳米纤维接枝PNIPAM进行PVDF膜表面改性,ATP的亲水性及PNIPAM分子在温度变化下的拉伸作用使膜表现出更好的抗生物污染性能,通过简单的温度调节(使PANIPAM发生收缩或伸展,破化污染物形貌)耦合超声清洗可使表面生物污染层的有效去除。HAAN等^[32]考察了2种商业温度响应膜(PolyCera®Titan和PolyCera®Hydro)的抗污染性能,发现当温度低于LCST时,膜呈亲水性;而当温度接近LCST时,膜脱水使聚合物基质收缩,从而导致膜孔拉伸和扩张,膜孔增大使污垢能够通过冲洗得到去除。

温度响应型智能膜最常用的膜材料为PNIPAM,其响应灵敏并具有良好的延展性,使其在不同温度下具有不同的亲疏水性,可用于高效油水分离;PNIPAM的延展性有助于在不同温度调控下,对膜面污染物结构进行破坏,实现污染物的去除。但温度响应智能膜材料的响应温度具有局限性,与水处理工艺的适配程度较差,虽然共单体的调整可以进行一定的拓展,但整体与水处理过程的差异仍较大,特别是传统的压力驱动型膜过程。同时,温度变化对成膜聚合物的影响尚不清晰,其对膜性能与寿命的影响仍需要进行探讨。

1.3 光响应型智能膜

光响应型智能膜利用了某些聚合物的光异构化和光解离特性,在不同的光照条件下实现孔径尺寸或膜面亲疏水性的改变。常见的光敏材料主要有偶氮苯及其衍生物、三苯基甲烷衍生物、半导体纳米颗粒、螺吡喃及其衍生物和多肽等,其中的光敏性官能团可在紫外光和可见光交替照射下在顺式与反式之间转换。偶氮苯基材料在可见光下呈伸展状态,经紫外光照射后,构型由平面向非平面转变,对位碳原子间距从9.0 Å减小到5.5 Å,可用于膜孔径的调控^[33]。CHEN等^[34]在自制聚丙烯(PP)膜上接枝偶氮苯基团,成功实现了膜表面在紫外光和可见光下疏水性(WCA>160°)和亲水性(WCA<5°)的有效切换。螺吡喃是一种疏水性光敏聚合物,在可见光下收缩,而在紫外光照射下发生异构化,形成极性衍生物,进而可用于膜孔径与润湿性的控制。CUI等^[35]将螺吡喃和PNIPAAm两种智能响应材料相结合制备了同时具有光热响应性能的智能膜,

通过光以及温度的改变均可对膜的润湿性进行有效控制。

光响应型智能膜也可用于提升膜通量及增强自清洁性能。MAYYAH 等^[36]通过控制界面聚合过程, 将 ZnO 纳米颗粒嵌入在聚酰胺层制备了一种新型光敏感型膜, 在短时间紫外光照射下 (ZnO 在紫外线照射下表现出优异的亲水性) 的水通量提高至 $120 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 盐截留率达 98%, 且该膜经过 30 s 的紫外线照射可实现自清洁。主要原因是紫外光作用下 ZnO 纳米颗粒产生电子-空穴对, 促进形成超氧自由基, 促进膜污染物的分解。WEI 等^[37]将光敏性聚离子液体 (PIL) 修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒与聚醚砜结合制备了具有阴离子/近红外 (NIR) 双重响应的智能膜, 通过阴离子交换作用和近红外光照射可调节膜孔径而控制膜通量, 且可以实现表面润湿性和 ζ 电位的调节, 对牛血清白蛋白等生物污染物具有较强的抗污染能力与自清洁作用。

光响应型智能膜材料与 pH、温度响应型智能膜相比, 可通过外界光照条件的改变, 实现无损伤的原位的膜性能调控。光敏材料独特的光解离与光异构化特性, 使其在紫外光的照射下将有机污染物进行分解实现自清洁, 提高运行效率。但光敏材料及其在不同光源作用下对膜本体聚合物的影响仍需要研究和关注, 光响应膜的老化机制有待进一步研究。

1.4 电响应型智能膜

电响应型智能膜是指在外加电场作用下, 膜中的荷电离子发生迁移, 使膜特性发生变化。用于电响应型智能膜的材料通常具有强电解质基团, 主要包括碳纳米管、氧化石墨烯、壳聚糖、透明质酸 (HA) 和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷-磺酸 (AMPS) 等。TAN 等^[38]利用十二烷基苯磺酸掺杂聚吡咯 (PPy) 制备电响应智能膜, 在氧化电压作用下膜孔径增大, 便于进行污染膜的反冲洗; 反冲洗结束后, 在还原电压下减小膜孔径, 进而实现高效的膜污染在线去除与分离性能的保障。DU 等^[39]将聚-3-甲基噻吩 P(3-MTH) 包覆在多孔导电碳纳米纤维膜上制备碳膜, 在电场刺激下可实现膜表面润湿性的有效切换, 对于不同油水比乳液, 分离效率可达 99.5%。

电响应膜在电场作用下的结构变化可改变分子的选择性和膜的渗透性^[40]。XU 等^[41]制备出一种导电聚苯胺膜, 在 30 V 电势下截留分子质量为 $6\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 0 V 下截留分子质量为 2 800 Da。同时, 导电聚苯胺膜可根据电刺激自我调节, 实现在特定施加电位下中性电荷的分子传输而截留带电离子。在此基础上, 该团队又制备出一种更光滑、更强的机械强度的复合聚苯胺膜, 在施加的电势下显示出更强的渗透稳定性、电可调性 (通量和截留率的原位控制) 和污垢去除特性^[42]。XU 等^[43]还考察了导电聚苯胺膜对膜污染去除的潜力, 将石墨和长链酸性十二烷基苯磺酸 (DBSA) 作为二次掺杂剂结合到膜中, 导电性提高了 20 倍, 且随着外加电势在 0~30 V 的变化, 膜动态接触角显著变化, 降低污染物与膜面结合力, 是原位去除膜污染的有效解决方案。LALIA 等^[44]将碳纳米结构 (CNS) 引入 PVDF 疏水膜制备中, 通过高温处理实现了 PVDF 与 CNS 的结合, 在电场周期性变化的作用下, 膜表面可形成微气泡, 使生物污染得到很好的去除, 达到自清洁目的。

电响应型智能膜基于外加电场的作用, 对其膜孔以及膜面亲疏水性进行有效调节, 速度灵敏, 操作简单方便, 并有利于进行智能化调控。同时, 对膜污染以及膜润湿的减缓具有一定的效果。但电响应膜需要对膜组件进行一定的调整, 导致运行过程复杂化, 其在实际过程中的应用仍需要进一步的关注。

1.5 磁响应型智能膜

磁响应型智能膜主要是通过膜与纳米材料的结合, 在磁场作用下实现膜面微结构、亲疏水性及膜孔大小的调整^[45-47]。磁性纳米颗粒与膜的结合主要采用共混法、涂覆法、接枝法及原位生产法等, 目前应用较多的磁性物质为纳米 Fe_3O_4 。但由于其尺寸小, 表面效应大, 不易稳定分散, 故在制备过程中常常会对其进行包裹改性, 改性方法分为无机物 (TiO_2 、 SiO_2 、C、氧化石墨烯 GO 等) 改性、有机物 (嵌段共聚物、油酸、偶联剂等) 改性等。

磁性纳米颗粒在磁场作用下会发生定向移动, 同时在交变磁场的作用下会发生磁热效应, 因此, 可用于原位实现膜孔径的调节和膜污染的原位控制。将磁性纳米材料与温敏性聚合物耦合同步实现磁与热刺激的响应是磁响应膜的一种最常用的策略, 通过纳米颗粒的磁热作用实现温度的调节, 引起温敏性聚合物性质的改变可调控膜的孔径。GAJDA 等^[46]通过将超顺磁 Fe_3O_4 纳米材料固定在聚对苯二甲酸乙二醇酯孔壁上, 并添加聚-异丙基丙烯酸酯进一步功能化制备纳米颗粒 (NPs) 杂化膜, 通过外部高频电磁场诱导 NPs 产生局部热来控制膜孔大小。膜通量随着时间的增长不断上升, 最大可达 $150 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。同时, 利用磁性纳米颗粒在磁

场下的定向迁移,通过交变磁场的利用可实现膜面颗粒的微振动,进而减轻浓差极化现象,实现了膜污染层的原位去除。WANG 等^[47]将超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子接枝到静电纺丝聚丙烯腈纳米纤维膜 (PANM) 表面制备复合膜,其对十六烷、辛烷和菜籽油的分离效率分别为 98.04%、96.59% 和 92.67%。在交变磁场作用下,膜面产生扰动,可有效去除膜面污染层,且重复利用 8 次后,分离效率仍保持在 95% 以上,具有良好的可再生性和重用利用性。YANG 等^[48]利用甲基丙烯酸-羟乙酯 (HEMA) 接枝磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 设计了一种磁场响应型纳滤膜,通过调节纳米颗粒密度和聚合时间控制链密度和链长,可以实现膜性能及渗透阻力的调整,在外加磁场作用下膜通量和盐截留率显著增加。磁场的作用也可引起膜体相内磁性纳米颗粒的运动,引起膜孔的变化。MEHRNIA 等^[49]合成了一种磁性纳米颗粒复合膜,纳米颗粒的亲水性有助于降低污染物在膜面沉积。同时,在磁场作用下,磁性纳米颗粒的定向移动导致膜孔发生定向的变化,进而改善了膜传质的水动力条件,在减轻膜生物反应器中膜污染的同时,提升了膜通量。与商业膜相比,该复合膜的通量提高了 30%,过滤阻力降低了 27%,COD 去除率提高了 41%。

磁性型智能膜在外加磁场的作用下对膜孔径以及膜面性质进行有效调控,使其具有良好的抗污染性能,并延长膜使用寿命。磁场的耦合对膜运行过程的影响较小,可以方便的进行磁场的无损伤的调控。但磁性纳米材料具有微磁场,容易团聚;且其与膜的结合仍有待提高,开发新型高效的磁性纳米材料改性方法仍需要重点关注。同时,目前对磁性纳米颗粒磁热效应的利用主要集中在与热敏材料结合用于膜孔径的调节,直接将磁热效应应用于膜蒸馏等具有热传质的膜过程的研究尚未得到关注。

2 智能膜在 MD 中的研究与展望

2.1 MD 应用与研究现状

1) MD 简介。MD 以膜两侧蒸气压差为驱动力,理论上对非挥发性物质的截留率为 100%,与传统热法脱盐工艺相比,操作温度低并能利用低品位热能;与反渗透等压力驱动膜过程相比,具有操作压力低、膜污染轻、操作简便等优势^[50-51]。因此,MD 在海水淡化、苦咸水处理及工业废水处理、零排放与资源化利用等方面受到广泛关注。DU 等^[52]用 DCMD 处理总溶解性固体 (TDS) 高达 $40\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 油田废水,盐截留率大于 99.9%;武警等^[53]用 DCMD 处理焦化废水生化出水,其出水水质可满足《循环冷却水用再生水水质标准》中循环冷却水的水质要求。但 MD 是膜法与热法的耦合过程,其常应用于高温高盐的体系,因此,相比高压膜过程的浓差极化与膜污染问题,MD 中还存在显著的温差极化及膜润湿问题,导致传质传热效率降低并最终引起 MD 过程的失效。MD 常应用于高温高盐体系,且其浓缩倍数高,因此,会造成严重的膜结垢与有机物沉积。疏水性的低表面能有机物由于强烈的疏水-疏水作用更易在疏水膜表面吸附,加重膜污染。同时,耐高盐和高盐的微生物仍会在 MD 系统中存在,苛性条件下强化了胞外聚合物的释放,导致显著的生物污染。同时,膜污染层的形成会显著促进膜润湿,最终导致 MD 过程的失效。因此,膜污染及膜润湿仍是 MD 过程的关键问题,严重阻碍了 MD 的工业化应用。

2) MD 用膜研究现状。膜是 MD 过程的核心,为了提升 MD 过程的稳定,MD 用膜应具备高孔隙率、高抗染性及低弯曲程度等特征,以减少跨膜传质阻力、提高热效率^[54]。借鉴荷叶^[55]、水稻叶^[56]、芋头叶^[57] 等等天然疏水表面的粗糙结构及低表面能特征,通过构筑高粗糙度的超疏水膜,可实现固-液界面 Cassie-Baxter 非润湿状态的构建,保障气-固界面的稳定。但高的疏水性又导致高的疏水-疏水作用,废水中疏水性的污染物更易在膜表面沉积,且强化膜润湿。因此具有亲水和疏水双层结构的 Janus 膜的研究得到了广泛关注,通过亲水层的滑移效应及疏水-疏水作用的减弱可以实现膜污染的减轻,提升 MD 过程的长期稳定性。近 10 a 来,为了进一步减轻两亲性污染物如表面活性剂的污染,在鱼鳞^[58]、蚌壳^[59]、鲨鱼皮^[60] 等表面的启发下,构筑具有再凹结构的全疏表面得到了广泛关注,其可以构建和维系低表面能的液体在膜面的 Cassie-Baxter 非润湿状态,进而减缓膜污染和润湿。但是,在连续运行过程水压力作用及长程的疏水-疏水作用条件下,废水中的低表面能的油类污染物依然会逐渐在膜面吸附,气-固界面被逐步置换而导致疏水性的失效。因此,构筑具有空气中超疏水、水下超疏油的超双疏膜成为近年来 MD 用膜的研究重点,基于再凹结构疏水层与高粗糙度亲水层构筑的 Janus 膜也得到了开发,促进了 MD 过程的长效稳定^[61-63]。上述特殊润湿性膜的开发是目前 MD 研究的重要方向,促进了 MD 技术在实际废水中的应用。

3) 环境响应智能膜缓解膜污染与润湿的机制。由于不同类型工业废水水质差异较大,特征污染物差异显

著, MD 过程中的膜污染与润湿不可避免。从上文可知, 膜表面的润湿特性是控制膜污染及膜润湿的关键因素。且针对不同类型的污染物, 不同的润湿特性对污染物的膜面富集具有重要影响。因此, 膜面润湿性的原位调控对进一步提升 MD 在实际处理中的应用具有重要的意义。基于环境响应智能膜可实现原位膜表面亲疏水性性质与膜孔结构的改变, 对减缓膜污染、提升传质效率及膜润湿的原位控制具有重要的应用价值。同时, 环境响应智能膜材料在外界响应的刺激下会通过延展、收缩、摆动等的界面微振动破坏污染物在膜面形态以实现膜面污染物的去除, 实现 MD 过程中膜污染原位自清洁, 进而降低膜润湿的影响。由于 MD 耦合了热过程, 材料的热效应可以方便的应用于 MD, 实现膜润湿的原位控制: 1) 膜内部温度升高可以降低孔道内的水蒸气冷凝; 2) 温度升高可以促进冷凝的水蒸气的再蒸发; 3) 膜面温度的升高可以减轻温度极化作用并提高蒸气传递速率, 从而改善膜润湿。因此, 基于上述环境响应材料的特征与 MD 过程的特性, 本研究认为开发适宜的智能响应型特殊润湿性膜可提升 MD 通量、降低清洗频率、延缓膜润湿、增加 MD 连续运行时间及长期稳定性, 对 MD 的工业化应用具有重要的推动作用。

2.2 环境响应智能膜在 MD 中的研究进展

膜润湿与膜污染仍是 MD 工业化应用的关键限制因素, 具备特殊润湿性的环境响应智能膜可为其控制提供一种新的方案。但目前, 环境响应智能膜在 MD 中的研究仍较少, 且在实际废水处理中的应用更是少有。光、电、磁等间接作用形式的环境响应智能膜可实现膜污染及膜润湿的原位调控, 且对传质过程无干扰, 具有较强的适应性, 在 MD 用膜的制备及 MD 过程中逐步得到了关注和应用。表 1 总结了现阶段环境响应智能膜在 MD 中的相关研究, 主要的实现形式为交变电场或交变磁场, 通过电流、磁场的改变使膜面自发热, 减弱温度极化提升热效率, 同时增强了气-固界面的空间, 有利于水蒸气的传输, 一定程度上减缓了膜污染、膜润湿进程; 或通过电荷和磁场的改变, 使膜面高分子聚合物伸长或拉伸, 改变膜面亲疏水性, 减弱浓度极化作用, 以减弱膜污染及膜润湿进程, 增强 MD 运行效果。此外, 光热、光催化作用也是特殊润湿性环境响应智能膜在 MD 中应用的重要发展方向。

由于温敏性高分子或纳米材料的独特特性, 其可在外界条件(光、磁场等)的刺激下实现膜面及膜孔内温度的改变。表面加热作用可通过提高膜表面的进料温度来增加蒸汽通量, 从而减弱温度极化的影响, 提升 MD 运行效能, 并降低 MD 过程的能耗。温度极化作用的减弱有助于减缓膜润湿进程。贾明娟等^[73]通过原位化学气相沉积技术(CVD)制备了氧化铝-碳纳米管(Al_2O_3 -CNTs)复合膜, 该疏水膜兼具超疏水性和良好的光热效应, 利用 CNT 材料的光热效应可减少或消除传统膜蒸馏中的温度极化现象。QING 等^[69]针对 MD 温度极化问题, 将 Fe_3O_4 纳米颗粒分散在导电聚苯胺聚合物基质中, 随后喷涂在 PTFE 膜面上制备磁响应型智能膜。在磁场作用下, 其热效率提升了一倍, 显著降低了维持进料液温度的能量与成本。AHMED 等探究了碳纳米管(CNT)负载量对膜孔隙率、截面形态以及导电性能的影响。CNT 的加入, 使进料出口温度增加 $> 9\text{ }^\circ\text{C}$, 平均渗透通量提高了 78%, 比热消耗增加了 34%, 但造水比(GOR)增加了 25%, 表明热能效率更高, 证明了间歇膜表面加热对于同时提高性能和提高使用 MD 海水淡化的能源效率的有效性。HUANG 等^[68]利用焦耳加热 MD 工艺, 采用三层复合膜, 通过增加交流电流频率可减弱电极腐蚀, 提高了热回收效率和脱盐效果。

将具有刺激响应的材料与膜结合, 通过不同环境条件的调节, 可以实现膜的原位发热、亲疏水性质的改变、表面微结构的定向运动, 实现膜面自清洁作用, 进而有助于原位缓解膜污染与膜润湿问题, 延长 MD 运行时间。KIM 等^[65]将 CNT 涂覆在 PVDF 基膜上, 提高了疏水膜导电性及膜面疏水性, 并探究了其对膜污染以及膜润湿的影响。结果证实, 在施加低电压的条件下, 由于 SWCNT/PVDF 膜的电排斥作用, MD 过程中的膜污染和润湿得到了有效缓解, 使 MD 运行时间增加了一倍以上, 而产水通量没有明显下降。LIAO 等^[74]通过电喷涂法制备具备自发热性质的疏水膜, 碳基材料和微粗糙结构赋予膜高光吸收率、高热回收效率和高蒸汽产生率。结果表明, 光照有助于抑制盐结晶, 均相成核以及非均相成核均受到抑制, 很好的抑制了膜结垢, 在海水淡化中具有广阔的应用前景。HUANG 等^[78]利用 ZnO 作为光响应材料制备环境响应智能膜。结果表明, MD 运行 10 h 后, 盐截留率为 99.7%。同时, 经 UV 照射 3 h 后, 由于光催化作用使膜面污染物被降解, 污染膜被清洗干净, 通量恢复率大于 94%。经 5 次清洗后, 通量恢复率仍大于 70%, 同时盐截留率较高, 具有良好的抗紫外线以及抗氧化性。YAN 等^[77]通过真空过滤技术将 $\text{Co-MoS}_2/\text{CNT}$ 引入聚四氟乙烯膜(PTFE), 使其同时具有光热效应及类 Fenton 作用, 由于活性氧基团的强氧化作用使膜面污染物降

表 1 环境响应智能膜在 MD 中的研究
Table 1 Researches of stimuli-responsive membranes in MD

作用形式	膜蒸馏形式	作用主体	效果	参考文献
外加电压	DCMD	石墨烯	导电膜提高抗润湿性能，产水通量增加	[64]
电荷排斥	DCMD	碳纳米管	导电膜的电荷排斥作用使膜污染与膜润湿有所缓解，MD运行时间延长了1倍以上；	[65]
焦耳加热	AGMD	碳纳米管	进料出口温度增加9℃以上，平均渗透通量提高78%；	[66]
焦耳加热	DCMD	碳纳米管	碳纳米管/聚合物复合材料可用作自热膜，实现接近100%的单程回收率	[67]
焦耳加热	DCMD	碳纳米管	实现了约 2.77 kg·(m ² ·h ⁻¹)的淡水生产率，能耗为 0.36 kW h·kg ⁻¹ ，盐截留率为 99.9%	[68]
电热作用	DCMD	纳米四氧化三铁	热效率提高，可达88%；渗透通量从 0.7 增加到3.4 L·(m ² ·h) ⁻¹	[69]
电化学清洗	DCMD	碳黑	当表面活性剂被电化学清洗装置中产生的金属氢氧化物去除时，清洗后的膜恢复之前的渗透通量	[70]
电化学清洗	DCMD	碳纳米管	经过CNT改性的膜可以促进二氧化硅结垢的快速原位清洁；此外，CNT的添加增强了从进料液到膜表面的热传递，减轻了温度极化	[71]
间歇电加热	AGMD	碳纳米管	CNS薄膜加热和冷却时的热时间常数较低，在开和关状态之间表现出快速的热循环	
电泳作用	ECMD	碳纳米管	低交流电势对CaSO ₄ 结垢具有重大影响，且依赖于所施加信号频率，而在硅酸盐存在情况下，还依赖于溶液的pH	[72]
光自加热	PMD	碳纳米管	经CNTs生长改性，膜面疏水性和热效率明显提高；经8 h连续运行后，盐截留率>99.8%	[73]
光自加热	PMD	碳纳米管	光照通过影响进料温度抑制了晶体结晶并促进了晶体在膜上的溶解扩散；超疏水性抑制了膜表面结晶，减少晶体沉积	[74]
光自加热	VMD	TiC和TiO ₂ 纳米粒子	改性膜在直接照射测试和太阳能-VMD实验中具有优异的光热效应	[75]
光自加热	DCMD	二维材料MXene	MXene的光热特性有助于将加热器每单位体积馏出物消耗的能量降低 12%	[76]
光自加热	DCMD	碳纳米管	在35℃的初始进给温度下，1 h内进料液的降解程度可达80%；经过3次污垢清洗循环后，通量能保持在95%以上	[77]
紫外照射	VMD	ZnO	运行10h后，对盐的去除率达99.70%，对染料去除率达45%。紫外照射3 h后，渗透通量回收率达94%以上	[78]
紫外照射	DCMD	BiOBr/Ag	BiOBr/Ag光催化剂膜在紫外线照射下的水接触角(95.6%)和水通量(92.2%)的回收效率均有显著提高，表明其对污染膜的再生潜力	[79]
离子浓度	DCMD	水凝胶	水凝胶膜对盐溶液的保留性和响应行为(膨胀/收缩)，增强MD过程中质量传输和选择性	[80]
磁场感应	RF-MD	碳纳米管	在磁场存在下，CaSO ₄ 结晶明显减小	[81]
热响应	DCMD	SiO ₂ -PNIPAM	通量恢复率更高，SiO ₂ -PNIPAM水凝胶稳定性良好。	[82]

解，达到自清洁的目的。清洗 3 次后，通量恢复率仍大于 95%。GUO 等^[79] 采用电喷雾技术，成功地将 BiOBr/Ag 催化剂颗粒包覆在静电纺丝膜上。在紫外光照射下，BiOBr/Ag 催化剂可以加速膜表面污垢的分解，达到自清洁的目的。与商用膜相比，BiOBr/Ag 膜在紫外线照射下的水接触角 (95.6%) 和通量 (92.2%) 的恢复率均有显著提高，抗污染再生潜力明显。LYLY 等^[82] 利用共混法将 SiO₂-PNIPAM 水凝胶加入到制膜过程中制备杂化膜。结果表明，热敏性 SiO₂-PNIPAM 颗粒在清洗过程中通过热驱动作用使沉积在膜表面的污垢变得松散，实现了污染膜的原位自清洁。

但整体而言，目前环境响应智能膜在特殊润湿性膜制备，特别是膜蒸馏中的应用尚处于起步阶段。目前的研究更多集中于光或电响应材料引起的自发热现象实现通量提升、节能与抗污染 (表 1)，且主要利用响应材料的单向特性，在膜性能原位调控等方面的工作尚少。特别地，膜润湿是 MD 过程最不易控制的问题，其

原位的控制尚未得到有效的关注。将热效应特别是磁热效应应用于特殊润湿型性膜的制备,将是未来膜蒸馏研究的一个重要方向。

2.3 环境响应智能膜在 MD 中的应用前景与挑战

膜污染与膜润湿是膜蒸馏过程中面临的重大挑战,仍是 MD 技术与材料研究的未来重点与热点。目前环境响应智能膜在 MD 中的研究仍处于起步阶段,但 MD 耦合了热法与膜法过程,可以有效地与环境刺激响应型材料相结合。首先,将具有刺激响应性的纳米材料和聚合物材料与膜耦合制备环境响应智能膜并将其应用于 MD 过程,可以实现膜污染的减缓和传质性能的提升,这一点已经在其他膜过程中得到广泛的验证。将聚合物材料或纳米材料在膜表面进行改性及优化,一是可以通过外界条件改变引起其收缩、延展或定向运动,可减轻浓差极化与温差极化,使污染物不易在膜面沉积并达到污染层被破坏的目的,原位实现膜污染的控制;二是通过改性材料亲疏水性质的变化可实现特殊润湿性膜的制备,进而强化抗污染和抗润湿特性,提升其在复杂水质条件下的运行稳定性;三是通过界面改性材料的热作用提升传质效率,降低能耗。另外针对 MD 中膜润湿的特殊问题,刺激响应材料也可以实现有效的原位控制,一是通过膜污染的控制,减缓膜污染引起的润湿强化过程;二是特殊润湿性的调控可以在膜过程的不同阶段按照需要进行调节;三是热效应特别是磁热效应可以通过热作用减缓膜润湿及实现润湿膜的性能恢复。因此,相比其他膜过程,环境响应型材料在 MD 过程具有更大的意义和关键作用,是 MD 研究的一个重要方向。

但环境响应智能膜在 MD 中应用仍存在许多问题需要解决,首先聚合物或纳米材料的加入会导致传质传热阻力增加降低初始通量,增加能耗与成本。同时也可能增强膜的导热性质,因此导致 MD 过程热效率下降。MD 主要应用对象为高盐废水,而环境响应智能膜在高盐废水中应用较少,且无机盐在膜表面结垢对材料的刺激-响应特性的影响并未得到研究。此外,聚合物或纳米材料与膜的结合的稳定性及其对成膜过程及膜性能的影响也仍不清楚。智能响应的特殊润湿性膜的有效性、稳定性及其在高温高盐系统中的应用也需要进一步的明确。

因此,环境响应智能膜与 MD 的结合仍有待更多的研究,未来重点的研究方向应包括:1) 环境响应型特殊润湿性膜的制备方法的开发及其在 MD 中的应用;2) 刺激-响应机制及其在 MD 的通量、膜污染、膜润湿的原位控制的机理的研究;3) 响应材料如聚合物及纳米材料的开发,其与 MD 的结合潜在的负面效应的探讨与规避;4) 面向废水中多特征污染物的智能膜调控策略及其过程控制技术的开发。基于环境响应智能膜在 MD 中应用的潜在优势,实现高效、稳定、简单、经济的智能响应 MD 用膜的开发,明确其传质与调控机理,可促进 MD 关键的通量低、稳定性差、膜污染和膜润湿等问题的解决,进而推动其在实际工业废水中的应用。

3 结语

随着膜分离技术的发展与应用领域的拓宽,对抗污染和精准过滤的要求逐渐提升,环境响应型智能膜的制备和应用成为膜材料开发的一个重要方向。pH、温度、光、电场及磁场响应型智能膜在水处理中得到了广泛的研究与应用,在膜污染的原位控制、强化分离效能与精准过滤方面体现了显著的优势。MD 过程结合了热法和膜法分离过程的特点和优势,但膜污染和膜润湿成为 MD 过程不可避免的问题。将不同的环境响应材料与特殊润湿性膜的结合,是解决 MD 过程中膜污染、膜润湿、低通量及长期稳定性差等问题的潜在方案。目前环境响应智能膜在 MD 中的研究和应用还处于起步阶段,新型环境响应型特殊润湿性膜的研究尚少;膜润湿的高效或原位控制仍是一个重点的问题;无机污染、胶体以及有机污染的附着和沉积对环境响应智能材料响应特性的影响仍需进一步理解;聚合物及纳米材料的耦合对膜传质阻力和导热性的影响也需要进一步关注。因此,适于 MD 的新型环境刺激响应材料及新型智能响应型特殊润湿性膜的开发及其抗污染、抗润湿机制研究将是未来 MD 中环境响应智能膜研究的重点。

参考文献

- [1] 王存存. 零排放理念下的工业废水处理技术分析[J]. 清洗世界, 2022, 38(2): 109-111.
- [2] 郑利兵, 魏源送, 焦赞仪, 等. 零排放形势下热电厂脱硫废水处理进展及展望[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 24-37.
- [3] 魏源送, 郑利兵, 张春, 等. 热电厂中水回用深度处理技术与国内应用进展[J]. 水资源保护, 2018, 34(6): 1-11.
- [4] 林旭, 刘彩虹, 刘乾亮, 等. 膜蒸馏技术处理工业废水研究进展[J]. 中国给水排水, 2022, 38(10): 46-55.

- [5] 王军, 李魁岭, 王樟新, 等. 膜蒸馏技术疏水膜、组件及工艺研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(7): 13-29.
- [6] 刘丽霞, 沈飞, 罗建泉, 等. 氟化聚醚疏水膜的制备及其膜蒸馏应用[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 93-101.
- [7] 唐娜, 宋阳阳, 张蕾, 等. 聚丙烯均型对疏水微孔膜的性能影响及其混膜制备研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 1-7.
- [8] 刘振, 高靖宽. 表面引发原子转移自由基聚合 (SI-ATRP) 法制备超疏水膜及其膜蒸馏应用[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(4): 1-10.
- [9] 项惠霖. 聚丙烯腈基超疏水膜制备及其膜蒸馏处理高盐废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [10] 汤磊. 特殊润湿性表面的制备及其自清洁、油水分离性能研究[D]. 宁波: 中国科学院大学 (中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2020.
- [11] 闫雪蕊. 特殊润湿性材料的制备及其油水分离性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [12] 王停宇, 柯小雪, 郑煜铭, 等. 膜蒸馏膜浸润与污染控制研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(8): 1-7.
- [13] 丁姣, 赖锐豪, 尹国强, 等. 环境刺激响应型智能膜材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(2): 1-5.
- [14] 秦佳旺, 付国保, 谢锐, 等. 环境响应型智能开关膜的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 294-302.
- [15] 刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 等. 环境刺激响应型高强度智能水凝胶研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1812-1819.
- [16] AI X Y, LI Y H, LI Y W, et al. Recent progress on the smart membranes based on two-dimensional materials[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(6): 2832-2844.
- [17] 褚良银, 谢锐, 巨晓洁. 智能膜材料研究新进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 167-171.
- [18] LIU Z, WANG W, XIE R, et al. Stimuli-responsive smart gating membranes[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(3): 460-475.
- [19] 谢锐, 刘壮, 巨晓洁, 等. 智能高分子开关膜的制备方法研究进展[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 94-101.
- [20] BANDEHALI S, PARVIZIAN F, HOSSEINI S M, et al. Planning of smart gating membranes for water treatment[J]. Chemosphere, 2021, 283: 131207.
- [21] 张欣. PVDF/PVDF-g-PDMAEMA 共混 pH 响应膜的制备和性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [22] TUFANI A, OZAYDIN INCE G. Smart membranes with pH-responsive control of macromolecule permeability[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537: 255-262.
- [23] LIU M-L, LI L, TANG M-J, et al. Multi-component separation of small molecular/ionic pollutants with smart pH-gating membranes[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 245: 116854.
- [24] CHENG B, LI Z, LI Q, et al. Development of smart poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 1-8.
- [25] OH Y, ARMSTRONG D L, FINNERTY C, et al. Understanding the pH-responsive behavior of graphene oxide membrane in removing ions and organic micropollutants[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 235-243.
- [26] LIU H W, YANG S S, LIU Y W, et al. Fabricating a pH-responsive membrane through interfacial in-situ assembly of microgels for water gating and self-cleaning[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 579: 230-239.
- [27] XIE R, LI Y, CHU L Y. Preparation of thermo-responsive gating membranes with controllable response temperature[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 289(1/2): 76-85.
- [28] LIU J, WANG N, YU L J, et al. Bioinspired graphene membrane with temperature tunable channels for water gating and molecular separation[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 2011.
- [29] OU R, WEI J, JIANG L, et al. Robust thermoresponsive polymer composite membrane with switchable superhydrophilicity and superhydrophobicity for efficient oil-water separation[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2): 906-914.
- [30] WANG Z, SONG S, YANG J, et al. Controllable janus porous membrane with liquids manipulation for diverse intelligent energy-free applications [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601: 117954.
- [31] MAO H, ZHOU S, SHI S, et al. Anti-fouling and easy-cleaning PVDF membranes blended with hydrophilic thermo-responsive nanofibers for efficient biological wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119881.
- [32] HAAN, T. Y., CHEAN, L. W., MOHAMMAD, A. W. Thermo-responsive antifouling study of commercial PolyCera® membranes for POME treatment[J]. Membrane Water Treatment, 2020, 11 (2): 97-109.
- [33] FONTANANOVA E, BASILE A, CASSANO, et al. Preparation of polymeric membranes entrapping β -cyclodextrins and their molecular recognition of naringin[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2003, 47(1): 33-37.
- [34] HEN Z, XIE H Y, LI Y J, et al. Smart light responsive polypropylene membrane switching reversibly between hydrophobicity and hydrophilicity for oily water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 638: 119704.
- [35] CUI C, LIU G, GAO H, et al. Spiropyran-based photo- and thermal-responsive smart polymer with controllable wettability[J]. Polymer, 2022, 253: 124995.
- [36] MAYYAH A A, DENG B. Efficient water desalination using photo-responsive ZnO polyamide thin film nanocomposite membrane[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16: 1469-1475.
- [37] WEI R, GUO J, JIN L, et al. Vapor induced phase separation towards anion-/near-infrared-responsive pore channels for switchable anti-fouling membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 8934.
- [38] TAN X, HU C Z, ZHU Z Q, et al. Electrically pore-size-tunable polypyrrole membrane for antifouling and selective separation[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29: 1903081.
- [39] DU L, QUAN X, FAN X, et al. Electro-responsive carbon membranes with reversible superhydrophobicity/superhydrophilicity switch for efficient oil/water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 891-899.
- [40] PATIL R S, SANCAKTAR E. Effect of solution parameters on pH-response of polyacrylic acid grafted polyimide smart membrane fabricated using 248 nm krypton fluoride excimer laser[J]. Polymer, 2021, 233: 124181.
- [41] XU L, SHAHID S, HOLDA A K, et al. Stimuli responsive conductive polyaniline membrane: In-filtration electrical tuneability of flux and MWCO[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 153-166.
- [42] XU L, SHAHID S, PATTERSON D A, et al. Flexible electro-responsive in-situ polymer acid doped polyaniline membranes for permeation enhancement and membrane fouling removal[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 578: 263-272.
- [43] XU L L, XU Y, LIU L, et al. Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential[J]. Journal of Membrane

- Science, 2019, 572: 4 42-452.
- [44] LALIA B S, AHMED F E, SHAH T, et al. Electrically conductive membranes based on carbon nanostructures for self-cleaning of biofouling[J]. Desalination, 2015, 360: 8-12.
- [45] LIN X, NGUYEN QUOC B, ULBRICHT M. Magnetoresponse poly(ether sulfone)-based iron oxide cum hydrogel mixed matrix composite membranes for switchable molecular sieving[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 29001-29014.
- [46] GAJDA A M, ULBRICHT M. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticle heaters in smart porous membrane valves[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(10): 1317-1326.
- [47] WANG Y, GUO Z, YANG Y, et al. Fabrication of magnetically responsive anti-fouling and easy-cleaning nanofiber membrane and its application for efficient oil-water emulsion separation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 41: 2 86-293.
- [48] YANG Q, HIMSTEDT H H, ULBRICHT M, et al. Designing magnetic field responsive nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 430: 70-78.
- [49] MEHRNIA M R, HOMAYOONFAL M. Fouling mitigation behavior of magnetic responsive nanocomposite membranes in a magnetic membrane bioreactor[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 881-894.
- [50] RICCI F, BLANKERT B, GHAFFOR N, et al. Unraveling the role of feed temperature and cross-flow velocity on organic fouling in membrane distillation using response surface methodology[J]. Desalination, 2022, 540: 115971.
- [51] ALI D. Novel structures of direct contact membrane distillation for brackish water desalination using distributed feed flow[J]. Desalination, 2022, 540: 116000.
- [52] DU X W, ZHANG Z Y, KENNETH H, et al. Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: Effects of membrane surface wettability[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 567: 199-208.
- [53] 武警, 张翠钰, 李剑锋, 等. 膜蒸馏处理焦化废水生化出水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(6): 13-17.
- [54] 张仁伟, 刘四华, 汤超, 等. PVDF 超疏水微孔膜调控研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 7-13.
- [55] SIVABHATHY M, LENIN N, KANNA R R, et al. Effect on lotus leaf for dielectric applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 49: 2048-2051.
- [56] WANG Y, MO Y, ZHU M, et al. Wettability of metal coatings with biomimic micro textures[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(1/2): 137-141.
- [57] 王宗旒, 姚锦芳, 黄思俞, 等. 印刷法制备仿生芋头叶疏水表面[J]. 三明学院学报, 2017, 34(6): 39-44.
- [58] 段婷婷, 郑威, 黄玉松. 鱼鳞的结构及其仿生材料[J]. 暨南大学学报 (自然科学与医学版), 2017, 38(4): 288-292.
- [59] ZHU Z, TONG H, REN Y, et al. Meretrix lusoria-a natural biocomposite material: in situ analysis of hierarchical fabrication and micro-hardness[J]. Micron, 2006, 37(1): 35-40.
- [60] LIN Y T, TING Y S, CHEN B Y, et al. Bionic shark skin replica and zwitterionic polymer brushes functionalized PDMS membrane for anti-fouling and wound dressing applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 391: 125663.
- [61] WANG Z, LIN S. Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability[J]. Water Research, 2017, 112: 38-47.
- [62] HOU D, DING C, FU C, et al. Electrospun nanofibrous omniphobic membrane for anti-surfactant-wetting membrane distillation desalination[J]. Desalination, 2019, 468: 114068.
- [63] 刘立新, 赵晓非, 赖家凤, 等. 膜蒸馏脱盐过程膜润湿的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 3072-3082.
- [64] JIANG L, CHEN L, ZHU L. In-situ electric-enhanced membrane distillation for simultaneous flux-increasing and anti-wetting[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 630: 119305.
- [65] KIM J, YUN E T, TIJING L, et al. Mitigation of fouling and wetting in membrane distillation by electrical repulsion using a multi-layered single-wall carbon nanotube/polyvinylidene fluoride membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 653: 120519.
- [66] AHMED F E, LALIA B S, HASHAIKEH R, et al. Intermittent direct joule heating of membrane surface for seawater desalination by air gap membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 648: 120390.
- [67] DUDCHENKO A V, CHEN C, CARDENAS A, et al. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(6): 557-563.
- [68] HUANG J, HE Y, SHEN Z. Joule heating membrane distillation enhancement with multi-level thermal concentration and heat recovery[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 238: 114111.
- [69] QING W, HU Z, MA Q, et al. Conductive $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{PTFE}$ membrane for high thermal efficiency in interfacial induction heating membrane distillation[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106339.
- [70] ZAKARIA N A, ZALIMAN S Q, LEO C P, et al. 3D imprinted superhydrophobic polyvinylidene fluoride/carbon black membrane for membrane distillation with electrochemical cleaning evaluation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107346.
- [71] TANG L, IDDYA A, ZHU X, et al. Enhanced flux and electrochemical cleaning of silicate scaling on carbon nanotube-coated membrane distillation membranes treating geothermal brines[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38594-38605.
- [72] RAO U, IDDYA A, JUNG B, et al. Mineral scale prevention on electrically conducting membrane distillation membranes using induced electrophoretic mixing[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3678-3690.
- [73] 贾明娟, 姬国钊, 董应超. 陶瓷基碳纳米管复合膜的光热膜蒸馏性能研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(6): 41-47.
- [74] LIAO X, DAI P, WANG Y, et al. Engineering anti-scaling superhydrophobic membranes for photothermal membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 650: 120423.
- [75] IU J, GUO H, SUN Z, et al. Preparation of photothermal membrane for vacuum membrane distillation with excellent anti-fouling ability through surface spraying[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 634: 119434.
- [76] AN Y Z, WANG H, HAN L, et al. Photothermal-enhanced and fouling-resistant membrane for solar-assisted membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 254-265.
- [77] YAN Z, CHEN X, BAO S, et al. Integration of in situ Fenton-like self-cleaning and photothermal membrane distillation for wastewater treatment via Co-

- MoS₂/CNT catalytic membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303: 122207.
- [78] HUANG Q L, HUANG Y, XIAO C F, et al. Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 73-82.
- [79] GUO J, YAN D Y S, LAM F L Y, et al. Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122137.
- [80] MAJIDI SALEHI S, DI PROFIO G, FONTANANOVA E, et al. Membrane distillation by novel hydrogel composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 220-229.
- [81] ANVARI A, KEKRE K M, RONEN A. Scaling mitigation in radio-frequency induction heated membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 600: 117859.
- [82] LYLY L H T, CHANG Y S, NG W M, et al. Development of membrane distillation by dosing SiO₂-PNIPAM with thermal cleaning properties via surface energy actuation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119193.

(责任编辑: 曲娜)

Stimuli-responsive membrane and its research status in membrane distillation

Zheng Libing^{1,2,3,*}, Gao Rui^{1,2,4}, Duan Ningxin^{1,2}, Yuan Hongying⁴, Yuan Jian⁴, Wei Yuansong^{1,2}

1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Laboratory of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Department of Chemical Engineering, KU Leuven, 3001 Leuven, Belgium; 4. College of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China

*Corresponding author, E-mail: lbzheng@rcees.ac.cn

Abstract Membrane distillation (MD) had proven its significant advantages in industrial wastewater treatment and reclamation for the high separation efficiency, low fouling potential, and convenient operation. However, membrane fouling and wetting issues remain unresolved, which limit the commercial application of MD. Stimuli-responsive membranes can respond to specific environmental stimulus and change their structure, characteristics, and performance correspondingly, which has great potential in water and wastewater treatment based on membrane technologies. In this work, the responding mechanisms of the responsive membranes to stimuli in terms of pH, temperature, photo, electric field, and magnetic field and their research advancement in water and wastewater treatment were systematically reviewed, as well as their application status in MD. In view of the responding mechanism and the characteristic of MD process, the potentials of stimuli-responsive membranes in addressing membrane fouling and wetting issues, low permeability, and low long-term stability in MD were discussed. At last, a perspective and the challenges of stimuli-responsive membranes in MD application were analyzed. It was believed that the development of the membrane with the special wettability will be a new direction for MD development and application, the development of highly effective, stable, simple and cost-effective stimuli-responsive membrane and the understanding of the mechanism in MD had a potential in promoting the commercial application of MD.

Keywords membrane distillation; stimuli-responsive membranes; membrane fouling; membrane wetting; special wettability.