

面向新兴污染物去除的纳滤膜研究进展

鲍金铭, 王文亮*, 胡云霞*

(天津工业大学 材料科学与工程学院 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 水体中新兴污染物的出现已成为世界范围内日益凸显的环境问题. 纳滤膜技术以其低成本、低能耗、高效率等优势, 被广泛用于去除水体中的新兴污染物. 本文概述了水体中新兴污染物的主要种类、来源及危害, 重点介绍了纳滤膜对水体中新兴污染物的去除性能及去除机理的研究进展, 并对用于水体中新兴污染物去除的纳滤膜存在的问题及可能的解决方案进行了探讨和展望.

关键词: 新兴污染物; 水处理; 纳滤膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0169-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.019

新兴污染物是指具有环境持久性、生物毒性和生物累积性等特征的有毒有害化学物质, 主要包括内分泌干扰物(EDCs)、药品和个人护理用品(PPCPs)、全氟化合物(PFAS)和饮用水消毒副产物(DBPs)等. 新兴污染物以微量、持久的特性存在于水体, 并在生物链中逐渐富集, 对动植物的健康造成严重影响^[1], 由此类新兴污染物引起的环境安全风险亟待解决^[2]. 相比于物理吸附、化学沉降、生物氧化等技术, 纳滤(NF)技术具有操作简便、操作压力低、产水品质好等优点^[3], 已发展成为解决当前水体中新兴污染物去除的关键技术之一. NF膜的孔径在0.5~2.0 nm之间, 截留分子量(MWCO)在200~2 000之间^[4], 可以实现二价离子与一价离子的精准筛分、分子与离子之间的选择性分离以及不同分子间的选择性分离等. 凭借其出色的筛分性能, 纳滤膜已被广泛用于去除水体中的新兴污染物^[5-9].

近年来, 关于新兴污染物的研究综述主要关注点在其危害及去除方法^[5, 10-17]. 虽有部分文献综述了膜技术在去除新兴污染物的应用进展^[18], 甚至以

抗生素、双酚A等为模型, 综述了不同分离膜对新兴污染物去除的优缺点^[18-19], 但关于纳滤膜去除新兴污染物研究进展的综述较少. 本文简要介绍新兴污染物种类、来源及危害, 重点介绍纳滤膜用于去除新兴污染物的研究进展, 并分析面向新兴污染物去除的纳滤膜目前存在的问题及未来研究方向.

1 新兴污染物种类、来源及危害

新兴污染物主要来源于生活废水、工业废水、垃圾渗滤液等^[20], 它们对动植物存在长期毒性、内分泌干扰作用以及微生物的抗生素耐药性等. 新兴污染物不仅抑制野生动物物种的生存和繁衍, 还会破坏水生生态系统, 威胁人类健康^[21]. 此部分重点介绍新兴污染物的种类、来源及危害.

1.1 内分泌干扰物

内分泌干扰物主要有农药类有机分子(如有机氯农药)、工业生产添加剂(如邻苯二甲酸酯)、重金属(如铬、铅、汞)等, 主要来源于农业、畜牧业、家庭、工业废水等. EDCs可以模拟生物体内的激素, 与

收稿日期: 2024-05-05; 修改稿收到日期: 2024-06-02

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22378314)

第一作者简介: 鲍金铭(1998-), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向为纳滤膜. * 通讯作者, 胡云霞, E-mail: yunxiahu@tiangong.edu.cn; 王文亮, E-mail: ww1007@outlook.com

引用本文: 鲍金铭, 王文亮, 胡云霞. 面向新兴污染物去除的纳滤膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 169-178.

Citation: Bao J M, Wang W L, Hu Y X. Research progress of nanofiltration membranes for emerging micropollutants removal[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 169-178.

内源性激素受体结合,干扰生物的正常生理功能^[22].这些物质具有致癌、损伤生殖功能、导致免疫系统异常等危害.

1.2 个人护理产品

药品、诊断剂、防晒剂和香料等个人护理用品是在水体中普遍存在的新兴污染物,其主要来源包括药物滥用以及个人日常保养、农业、畜牧业、水产养殖废水和垃圾渗滤液的直接排放.这些物质难以降解,会在食物链中不断累积,进而对人类和其他生物造成生殖和神经毒理学影响,严重威胁着生态环境和生物健康.

1.3 全氟化合物

全氟化合物是一种人工化合物,其分子结构中烷基链上的氢原子被氟原子饱和取代,主要包括全氟羧酸(如全氟壬酸)、全氟磺酸(如全氟磺酰胺)和氟端粒醇(如氟端粒丙烯酸酯)等,广泛存在于油漆、食品包装、纺织品和防污剂等领域. PFAS 具有致癌性,可造成免疫系统损伤,从而影响水生生物、陆生动物的生长发育,对生态系统造成损害.其中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是多种 PFAS 前体物质的最终降解产物,被检测到的频率最高.因此水体中 PFAS 的去除已成为水环境保护、饮用水安全保障的迫切需求.

1.4 饮用水消毒副产物

消毒副产物(DBPs)是在水处理过程中,消毒剂(如氯、臭氧、氯胺等)与 DBPs 前体物质(天然有机物、藻类有机物、人为污染物等)发生反应所形成的一系列有害的溴化或碘化副产物.过去 50 年来,在饮用水中已检测到 700 多种 DBPs^[23]. DBPs 不仅破坏生态系统,污染水资源,还对人体具有致癌、致畸、致突变作用,危害人体健康.

2 纳滤膜对新兴污染物的去除机理

纳滤膜因操作简单、易于维护、产水品质高等特点,被广泛用于去除水体中的新兴污染物.纳滤膜去除新兴污染物的分离机理主要包括尺寸筛分、Donnan 效应和吸附,如图 1 所示.这些机理相互协同,从而实现对新兴污染物的有效去除.尺寸筛分是指以外部压力为驱动力,依靠纳滤膜的膜孔径对物质进行筛分^[24].有些亲水性新兴污染物自身尺寸可能小于纳滤膜的孔径,但其含有的羟基等基团能与水分子形成氢键,增大其水合直径,进而提升了该类分子的有效直径,易被纳滤膜截留去除.纳滤膜对新

兴污染物的去除率与新兴污染物分子结构、尺寸、分子量及有效直径大小正相关,尤其与污染物分子的水合尺寸正相关^[25]. Donnan 效应是指新兴污染物分子与纳滤膜表面之间因存在较强的静电作用进而显著影响膜对污染物分子的截留能力.二者之间的静电排斥作用越强,纳滤膜对该污染物的截留率越高;二者之间的静电吸引力越大,纳滤膜对该污染物的截留率越低.根据新兴污染物的解离常数(pK_a , 荷电强度)值的不同,通过调节溶液 pH 值来改变膜表面的荷电性,进而增强膜与污染物的 Donnan 效应,可以显著提升 NF 膜对新兴污染物的去除率^[25]. 吸附效应是指通过疏水效应、氢键、静电作用和特定的溶质-膜相互作用将新兴污染物吸附至 NF 膜上,从而实现对水体中新兴污染物的去除^[24]. 新兴污染物的疏水性质受正辛醇-水分配系数($\log K_{ow}$)影响,当 $\log K_{ow} > 2.5$ 时,新兴污染物易通过疏水相互作用吸附到疏水膜表面,进而提高膜对其的去除率.当吸附达到一定程度后,新兴污染物可在膜表面沉积形成污垢层,进而改变膜表面特性和孔径,增加吸附活性,提升纳滤膜对新兴污染物的截留效果.膜吸附过程包括吸附和解吸附. NF 膜在初始阶段对新兴污染物的去除率较高,随时间增加因吸附饱和而降低.

纳滤膜对新兴污染物的去除率不仅取决于膜自身的性质(膜孔大小、MWCO、表面亲疏水性及电位等),还依赖于溶液中污染物的分子特性(M_w 、三维结构、 pK_a 、 $\log K_{ow}$ 、溶解性等),同时还受溶液化学性质(pH 值、硬度、离子强度等)以及膜操作条件

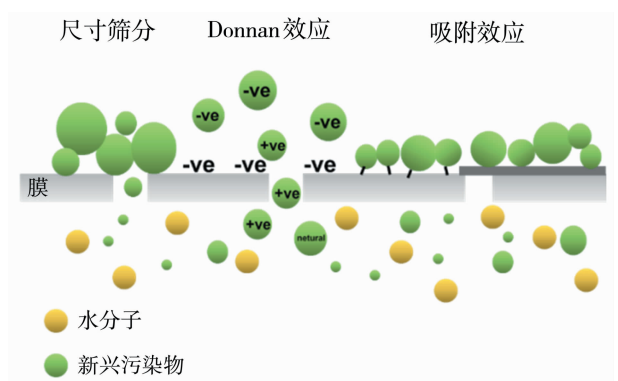


图 1 纳滤膜去除新兴污染物的机理主要包括尺寸筛分、Donnan 效应与吸附效应

Fig. 1 The removal mechanism of emerging micropollutants by NF membrane including size exclusion, Donnan effect and absorption

(压力、温度等)影响^[26]. 由于新兴污染物分子的立体结构、荷电强度、亲疏水性质存在较大差异,很难有一种膜对所有的新兴污染物都具有高的去除效果. 因此针对不同水体中新兴污染物的种类及分子特性,越来越多的研究进行定制化设计与构建 NF 膜及膜表面,强化 NF 膜对新兴污染物的多种去除耦合效应,提升膜对新兴污染物的去除效果^[19, 27-28].

3 用于新兴污染物去除的纳滤膜研究进展

3.1 商用纳滤膜及其表面改性

针对不同水体中新兴污染物去除的实际需求,各种商用纳滤膜被广泛用于去除水体中的新兴污染物^[19, 29]. 表 1 总结了目前主流的商用纳滤膜的相关信息,除 N30F、FM NP010、NF50 和 CK 由聚醚砜(PES)、磺化聚醚砜(SPES)或醋酸纤维素制成,其余均为薄膜复合膜聚酰胺纳滤膜(PA NF). 商业化的 PA NF 膜和醋酸纤维素 NF 膜的 MWCO 大都低于 500,能有效截留分子量大于 300 的新兴污染物. PES、SPES 类商用纳滤膜的 MWCO 普遍高于 500,

因其选择层较厚导致膜通量较低,但对一些新兴污染物的截留率也可在 99% 以上^[30]. Acero 等^[31]研究了商业 NF 膜(HL、DK 和 CK 膜)对模拟废水中 11 种新兴污染物的去除效果. 结果显示,除了对对乙酰氨基酚的去除率在 11%~34% 之间外,DK 膜和 HL 膜对大多数新兴污染物的去除率都高于 70%. Uyak 等^[32]发现,NF270 膜对不同浓度的三卤甲烷的去除率均高达 95%. 这表明 NF270 膜具有较小的孔径,对小分子 DBPs 类新兴污染物具有较好的去除效果. Dolar 等^[33]对比了不同商用 NF 膜(NF90、NF270 和 HL)对水体中 5 种兽药的去 除效果. 研究发现,具有更小 MWCO 的 NF90 膜对所有水体中的 5 种不同兽药均有较高的去除率,而 NF270 膜和 HL 膜仅对分子量较大的兽药的截留率较高. 这说明这几种商用 PA NF 膜主要通过尺寸筛分去除这 5 种兽药. 尽管常见的商用纳滤膜对大部分新兴污染物均具有优异的去除能力,但其水渗透系数较低,普遍在 50~100 L/(m²·h·MPa) 范围. 这意味着在处理大量废水时需要较多的纳滤膜面积,增加了其水处理成本,进而制约了纳滤膜的应用范围^[17].

表 1 商用 NF 膜对常见新兴污染物的去除效果

Table 1 The removal effect of commercial NF membranes towards common emerging micropollutants

纳滤膜类型	截留分子量	渗透系数/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	新兴污染物去除率	文献
NF90	200	78	BPA:97%; 雌酚酮:93%; 磺胺嘧啶:99%; 甲氧苄啶:99%; N-亚硝基吗啉:52%; 氯乙酸:>95%	[36-38]
NF270	180	137	BPA:80%; 磺胺嘧啶:82%; 磺胺甲恶唑:82%; 甲氧苄啶:77%; 氯乙酸:82%; 二氯乙酸:85%; 三卤甲烷:95%; 药物活性化合物:1%~69%	[33, 36, 39]
NF200	200	40	四环素类:50%~80%; 壬基酚:83.3%; 布洛芬:93.8%; 咖啡因:50%	[40-41]
DL	325	39	雌激素:16%~60%; 抗生素:30%~75%	[42]
DK	170	28	对乙酰氨基酚:11%~34%	[42-43]
Desal 5 DK	150~300	58	环磷酰胺:20%~40%	[44]
HL	150~300	93	兽用抗生素:90%以上	[33, 37]
TS80	200	44	药物活性化合物:0~95%	[45]
UTC-20	180	108	雌二醇:75%; 雌酮:83%	[46]
N30F	580	56	狄氏剂:99.0%; 艾氏剂:96.4%	[47]
FM NP010	1 000	114	双氯灭痛:61%	[48]
NF50	1 000	52	双氯灭痛:99.74%; 布洛芬:80.54%	[49]
CK	150~300	29	抗生素:10%~80%	[31]

为提升商用纳滤膜对新兴污染物的去除效果,研究学者采用多种亲水材料(多巴胺、单宁酸、聚甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯、聚(2-羟乙甲基丙烯酸酯)、Ag 纳米颗粒等)对纳滤膜表面进行改性,提高新兴污染物在膜中的传质阻力^[34]. Guo 等^[35]在 NF90 膜表面涂覆了亲水聚多巴胺(PDA),增加了 EDCs 透过膜的空间位阻,提升了膜对 4 种 EDCs 的截留率(提升幅度在 20%~25%之间). 然而现有表面改性策略普遍存在反应时间过长、步骤繁琐问题,甚至导致膜通量下降,使得使用成本大大增加. 因此,面向水体中新兴污染物高效去除的实际需求,研发具有高通量高截留纳滤膜仍迫在眉睫.

3.2 纳滤膜研制进展

3.2.1 聚酰胺纳滤膜

PA NF 膜是在多孔基膜上将含有氨基的水相单体(哌嗪(PIP)、间苯二胺(MPD)、聚乙烯亚胺(PEI)等多元胺)和含有多元酰氯的油相单体(均苯三甲酰氯(TMC))通过界面聚合形成 PA 层所制得的薄层复合聚酰胺纳滤膜. PA NF 膜孔径在 0.5~1 nm 之间, MWCO 介于 200~1 000. 在 Donnan 效

应和吸附效应的协助下, PA 纳滤膜依靠尺寸筛分高效去除水体中的新兴污染物. 目前商用 PA NF 膜主要通过 PIP(或 MPD)与 TMC 交联生成较为致密的 PA, 致使膜通量较低. 为提升膜的水渗透能力, 研究学者通过在单体溶液中加入添加剂与纳米材料^[50-53], 在多孔基膜表面构筑中间层^[54-55], 设计新单体^[56]和表面接枝改性材料^[57-58]等方法(如图 2 所示)调控纳滤膜 PA 功能层的交联度、厚度、表面荷电性及亲水性等. Mei 等^[50]在 PIP 水相溶液中加入带负电的聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PSS), 抑制 PIP 向油相扩散使得 PA 的交联度降低, 形成了表面荷负电的疏松 NF 膜, 膜的水渗透系数为 218 L/(m²·h·MPa), 对 PFOS 的截留率为 94.8%. Rakhshan 等^[59]将 SiO₂ 纳米粒子通过与油相单体 TMC 共混掺杂引入 PA 层, 不仅提高了膜表面的亲水性, 还降低膜孔径和表面粗糙度, 实现对阿特拉津等 3 种农药的截留率保持不变(91%~99%)的同时, 提高了水渗透通量[由 14 L/(m²·h·MPa) 提升至 18 L/(m²·h·MPa)]. Huang 等^[54]在 PA 层与基膜间构筑核壳结构聚苯乙烯-聚丙烯酰胺纳米球中

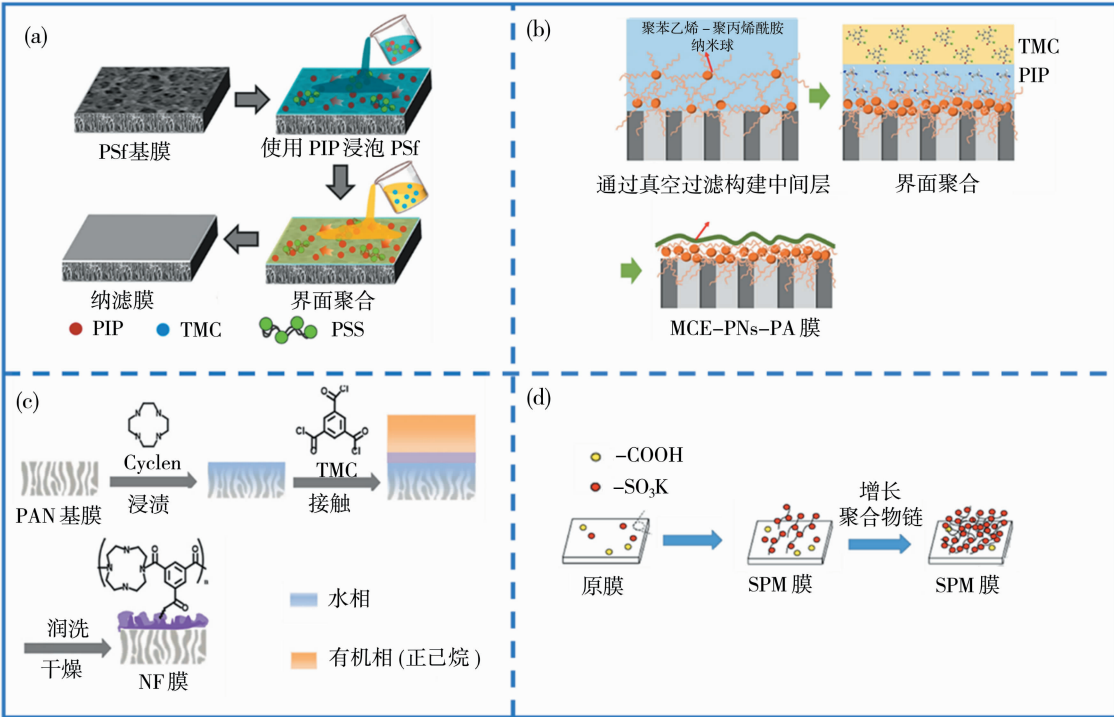


图 2 聚酰胺纳滤膜常见调控策略:(a)在单体溶液中加入添加剂^[50]; (b)在多孔基膜表面构筑中间层^[54]; (c)设计新单体^[56]; (d)表面接枝改性材料^[58]

Fig. 2 Common regulation strategies for polyamide nanofiltration membranes: (a) additives were added to the aqueous monomer solution^[50]; (b) an intermediate layer is constructed on the surface of the porous substrate membrane^[54]; (c) design new monomer^[56]; (d) surface grafting modified materials^[58]

间层,纳米球夹层可储存单体调节 IP 反应过程。通过 IP 反应后,形成的 PA 层膜表面粗糙度较大($R_a=93.1\text{ nm}$)、亲水性较好(水接触角: 48°)。膜的纯水渗透系数达到 $189\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对 4 种抗生素的去除率在 86% 以上。Wang 等^[56]以合成的 1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Cyclen)为水相单体通过界面聚合制备了 PA 纳滤膜,其对四环素的截留率为 92.7%。该膜具有较高的水渗透系数 $[540\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$,这是因为 Cyclen 的立体结构比 PIP 大,可有效调节 PA 层的微观结构,导致形成的 PA 层较疏松,且其微孔隙率高。Lin 等^[58]将带负电荷的 3-甲基丙烯酸磺丙酯钾盐或 2-甲基丙烯酸羟乙酯接枝在 PA 纳滤膜表面,有效减轻了水中二氧化硅对膜造成的污染,增强了膜表面的荷电性和亲水性并缩小了膜孔,不仅提升了膜的透水性,还对可电离的 PPCPs 的截留率提高到 82.5%~96.4%,对非电离的 PPCPs 的截留率也增加了 1 倍,达到 63.0%~87.9%。

上述工作根据界面聚合的原理及特性,设计调控 PA NF 膜的微孔结构与表面特性,在保证膜对新兴污染物分子具有较高截留能力的同时,还大幅提升了膜的水渗透能力,解决了商用纳滤膜普遍存在的通量低、耐污染能力差等问题。为推进具有高通量高截留的 PA 纳滤膜在实际水体中去除新兴污染物的应用,接下来的研究应优选具有规模化制膜潜力的策略研制高性能 PA NF 膜。比如通过设计与优选水相添加剂,合成结构稳定与成本低廉的新单体,有望无需改变现有工业化制备纳滤膜的工艺,直接进行放大化制膜应用。

3.2.2 相转化纳滤膜

相转化纳滤膜是指将铸膜液涂覆成薄层浸入非溶剂凝固浴进行相转化成膜,其膜孔径与 MWCO 相较于 PA NF 膜均较大,常用于制备相转化纳滤膜的聚合物材料,主要有聚砜、聚醚砜、醋酸纤维素、线性聚酰胺类等。聚(醚)砜材料具有热稳定性好、抗氧化剂和耐酸碱腐蚀等优点,被广泛用于制备相转化纳滤膜。聚(醚)砜纳滤膜通过尺寸筛分、Donnan 效应和吸附效应的协同作用,对抗生素和 EDCs 类大分子新兴污染物具有较好的去除率。然而,聚(醚)砜材料疏水性强,使得铸膜液的热力学稳定性较差、溶解间隙较窄,导致相转化制备的聚(醚)砜纳滤膜孔隙率较低、皮层较厚,最终表现为膜的水渗透能力较差。较强的疏水性也导致纳滤膜易吸附污染物,在实

际应用中通量衰减快、耐污能力较差。通过在聚(醚)砜主链或侧链引入磺酸基、羧基、氨基等亲水电荷官能团,可改善材料的亲水性,并有利于通过相转化形成皮层薄孔隙率高且表面亲水的纳滤膜,提升膜对新兴污染物的选择渗透性能及耐污染性能^[60]。

将聚(醚)砜与亲水材料、无机纳米材料等共混制膜,可显著提升纳滤膜的渗透选择性及对新兴污染物的去除效果。Cheng 等^[61]通过共混聚醚砜/磺化聚砜使用相转化制备了亲水性较好的纳滤膜,该膜的水渗透系数为 $208\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对卡马西平抗生素的截留率为 92.8%。当 pH 值增加至 10,纳滤膜对左氧氟沙星和诺氟沙星的截留率分别增加至 95.4%和 96.1%,这是因为磺化聚醚砜的引入提升膜的负电性,增强了 Donnan 效应,从而提升膜对这 2 种负电型 PPCPs 的去除率。Zhu 等^[62]将聚醚砜与带有两性电荷的聚苯并咪唑(PBI)材料共混,制备出孔径分布窄的中空纤维纳滤膜。由于 PBI 具有含有 2 种功能氨基的咪唑基团,一种是氢键供体,另一种为质子受体,易与多种新兴污染物形成氢键。此外,在 pH 值高的溶液中,PBI 使膜表面负电荷增多,增强了 Donnan 效应,对重金属表现出较高的去除率($>93\%$)。遗憾的是该膜断面结构为致密的海绵状孔,导致水传质阻力过大,膜的水渗透系数小于 $10\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。Babu 等^[63]在聚砜体系中引入聚苯胺改性的埃洛石纳米管(PANi-HNT)制备了混合基质纳滤膜,随着亲水性 PANi-HNT 含量的提升,膜表面亲水性逐渐增强,使得水通量明显提升。依靠膜的吸附作用,对疏水性 EDCs 类的氧苯酮($\log K_{ow}=3.79$)去除率高达 98%。Sherugar 等^[64]以锌掺杂的氧化铝纳米颗粒为添加剂,掺入 PSf 中制备混合基质膜。通过调控纳米颗粒的掺入量,所制膜的亲水性、表面电荷和孔隙率得到显著提升,对砷、铅等 EDCs 类新兴污染物的去除率分别可达 87%和 98%。

除了聚(醚)砜材料,醋酸纤维素、线性聚酰胺类高分子也常通过相转化被用来制备纳滤膜。但醋酸纤维素类纳滤膜热稳定性、机械强度和耐酸碱性较差,应用较少。线性聚酰胺类纳滤膜的 MWCO 介于 $1\ 000\sim1\ 800$,水渗透系数为 $50\sim200\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对全氟化合物具有较好的截留性能。Tang 等^[65]采用相转化法制备了聚间苯二甲酰氨掺杂纳米颗粒的中空纤维纳滤膜,对 PFOA 的去除率为 98.6%,具有很好的应用潜力。

通过相转化法制备纳滤膜具有操作过程简单、易于大规模生产等优势,但所制备的纳滤膜普遍膜孔较大(大于 1 nm)且孔径分布较宽,直接用于新兴污染物去除难以达到令人满意的效果。通过共混聚合物膜材料与有机/无机功能材料进行制膜,可以降低皮层厚度,提高膜孔隙率或提升膜亲水性进而提升膜通量,但膜对小分子新兴污染物的截留率仍然较低。未来应设计合成新型聚合物膜材料,结合界面聚合与相转化各自制膜优势,开发新的制膜技术,研制具有薄皮层(功能层厚度小于 100 nm)与高孔隙率的纳滤膜,用于新兴污染物的高效去除。

3.2.3 其他

聚电解质纳滤膜也是文献报道较多的一种纳滤膜,其 MWCO 为 200~1 000,可有效去除 PPCPs、EDCs 等新兴污染物。聚电解质纳滤膜采用聚电解质材料通过层层自组装法制备而成,可以通过改变聚电解质分子结构与荷电性、pH 值、离子强度和组装层数等一系列参数来精细调节膜的孔结构与分离性能^[66]。聚电解质纳滤膜对新兴污染物的筛分机理主要取决于 Donnan 效应,也受尺寸筛分和吸附效应的影响。Ouyang 等^[67]使用聚多巴胺和季铵化壳聚糖在聚醚砜超滤膜上逐层改性制备了聚电解质纳滤膜。最优膜的水渗透系数为 156.7 L/(m²·h·MPa),对阿替洛尔、卡马西平和布洛芬的截留率分别为 76.22%、87.29%和 89.85%,调节 pH 值至 10 后,膜的电负性增强,Donnan 效应增强,纳滤膜对布洛芬的截留率提高到 94.50%。然而,聚电解质纳滤膜在新兴污染物去除方面的应用较少,有待进一步深入研究。

近年来,二维纳米材料如氧化石墨烯、碳纳米管等被用于制备孔结构精细可控且截留功能层在纳米尺度精准可调的纳滤膜,并被用于新兴污染物的去除。Li 等^[68]使用铁离子介导的氧化石墨烯纳米片制备纳滤膜,通过单宁酸-氨丙基三乙氧基硅烷(TA-APTES)与铁离子的强亲和力,不仅修补膜缺陷缩小膜孔径,对 BPA 的截留率也由 26%提升至 81%。但涂覆铁离子后,增加了膜的致密程度,使膜的水渗透系数由 135 L/(m²·h·MPa)降低至 40 L/(m²·h·MPa)。然而,二维纳米材料层层堆积所形成的膜普遍存在孔道尺寸大、对新兴污染物的截留低等问题,有待进一步缩孔,提升截留性能。

3.3 纳滤耦合其他技术

为进一步提升纳滤技术对多种新兴污染物的去

除效果以及在实际应用中的长期稳定性,通过将 NF 分离技术和其他技术耦合,充分利用不同处理工艺的优势,实现对新兴污染物的长期高效去除,并降低水处理成本。如将纳滤膜与吸附、膜生物反应器、高级氧化工艺及生物催化等耦合联用,不仅解决了传统工艺效率低、成本高的问题,还提升了纳滤膜对新兴污染物的去除效果,减缓了纳滤膜污染,延长了纳滤膜的使用寿命,降低用膜成本,具有工业化应用潜力。

4 展望

随着各项法规对污染水体排放的要求越来越严苛,以及保障饮用水安全健康的需求越来越迫切,纳滤技术在新兴污染物去除领域将发挥越来越重要的作用。目前,商用纳滤膜已被用于不同水体中新兴污染物去除,但普遍存在膜通量低或去除效果差等问题。围绕用于新兴污染物去除的纳滤膜相关研究不多,未来工作重点应聚焦识别新兴污染物分子特性及纳滤膜对其去除特点,进行纳滤膜的定制化设计与制备,研制高通量高截留纳滤膜。尤其需要研制对水体中新兴污染物去除截留性能好但对盐离子截留率低(或不截留)的高通量中空纤维纳滤膜,降低纳滤的操作压力与能耗,提高产水率,降低其在饮用水品质提升应用中的成本,推进其规模化应用。

参考文献:

- [1] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: Competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2018, 335: 801—811.
- [2] Dharupaneedi S P, Nataraj S K, Nadagouda M, *et al.* Membrane-based separation of potential emerging pollutants[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 210: 850—866.
- [3] Ahmad N N R, Ang W L, Teow Y H, *et al.* Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 45: 102478.
- [4] Paul M, Jons S D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review[J]. *Polymer*, 2016, 103: 417—456.
- [5] Nasrollahi N, Vatanpour V, Khataee A. Removal of antibiotics from wastewaters by membrane technology: Limitations, successes, and future improvements[J].

- Sci Total Environ, 2022, 838: 156010.
- [6] Fang S Y, Zhang P, Gong J L, *et al.* Construction of highly water-stable metal-organic framework UiO-66 thin-film composite membrane for dyes and antibiotics separation[J]. Chem Eng J, 2020, 385: 123400.
- [7] Guo X, Zhao B, Wang L, *et al.* High flux nanofiltration membrane via surface modification using spirocyclic quaternary ammonium diamine for efficient antibiotics/salt separation[J]. Sep Purif Technol, 2023, 325: 124736.
- [8] Fang S Y, Gong J L, Tang L, *et al.* Thin-film nanocomposite membranes with nature-inspired MOFs incorporated for removing fluoroquinolone antibiotics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(21): 25633—25649.
- [9] 黄丹, 郑甜甜, 刘蕊, 等. 纳滤去除水中布洛芬的研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 72—76.
- [10] Arman N Z, Salmiati S, Aris A, *et al.* A Review on emerging pollutants in the water environment: existences, health effects and treatment processes[J]. Water, 2021, 13(22): 3258.
- [11] Yadav S, Ibrar I, Al-Juboori R A, *et al.* Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment[J]. Chem Eng Res Des, 2022, 182: 667—700.
- [12] Das S, Ronen A. A Review on removal and destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by novel membranes[J]. Membranes, 2022, 12(7): 662.
- [13] Lee T, Speth T F, Nadagouda M N. High-pressure membrane filtration processes for separation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. Chem Eng J, 2022, 431: 134023.
- [14] 赵长伟, 唐文晶, 贾文娟, 等. 纳滤去除水中新兴污染物的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(1): 144—151.
- [15] Khoo Y S, Goh P S, Lau W J, *et al.* Removal of emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review[J]. Chemosphere, 2022, 305: 135151.
- [16] Castaño Osorio S, Biesheuvel P M, Spruijt E, *et al.* Modeling micropollutant removal by nanofiltration and reverse osmosis membranes: Considerations and challenges[J]. Water Res, 2022, 225: 119130.
- [17] Zhao D L, Zhou W, Shen L, *et al.* New directions on membranes for removal and degradation of emerging pollutants in aqueous systems[J]. Water Res, 2024, 251: 121111.
- [18] Siegrist H, Joss A. Review on the fate of organic micropollutants in wastewater treatment and water reuse with membranes[J]. Water Sci Technol, 2012, 66(6): 1369—1376.
- [19] Cheng F, Wang J. Removal of bisphenol A from wastewater by adsorption and membrane separation: Performances and mechanisms[J]. Chem Eng J, 2024, 484: 149414.
- [20] Khanzada N K, Farid M U, Kharraz J A, *et al.* Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review[J]. J Membr Sci, 2020, 598: 117672.
- [21] Rodriguez-Narvaez O M, Peralta-Hernandez J M, Goonetilleke A, *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review[J]. Chem Eng J, 2017, 323: 361—380.
- [22] Schug T T, Janesick A, Blumberg B, *et al.* Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility[J]. J Steroid Biochem Molecular Biology, 2011, 127(3/4/5): 204—215.
- [23] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues[J]. Anal Chem, 2018, 90(1): 398—428.
- [24] Wang S, Li L, Yu S, *et al.* A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: Mechanisms, impact factors and the influence of organic matter[J]. Chem Eng J, 2021, 406: 126722.
- [25] Radjenovic J, Petrovic M, Ventura F, *et al.* Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment[J]. Water Res, 2008, 42(14): 3601—3610.
- [26] Alonso E, Sanchez-Huerta C, Ali Z, *et al.* Evaluation of nanofiltration and reverse osmosis membranes for efficient rejection of organic micropollutants[J]. J Membr Sci, 2024, 693: 122357.
- [27] Samavati Z, Samavati A, Goh P S, *et al.* Recent advances in modifying the surface of polymeric NF membranes to enhance the removal of endocrine-disrupting compounds from water and wastewater[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(1): 111696.
- [28] Kumar S, Yadav S, Kataria N, *et al.* Recent advancement in nanotechnology for the treatment of pharmaceutical wastewater: Sources, toxicity, and remediation technology[J]. Current Pollut Reports, 2023, 9(2): 110—142.
- [29] 侯立安, 高鑫, 赵兰. 纳滤膜技术净化饮用水的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(5): 1—7.

- [30] Liu Y, Wang K, Zhou Z, *et al.* Boosting the performance of nanofiltration membranes in removing organic micropollutants: Trade-off effect, strategy evaluation, and prospective development[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(22): 15220–15237.
- [31] Acero J L, Benitez F J, Teva F, *et al.* Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration[J]. *Chem Eng J*, 2010, 163(3): 264–272.
- [32] Uyak V, Koyuncu I, Oktem I, *et al.* Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 152(2): 789–794.
- [33] Dolar D, Vukovic A, Ašperger D, *et al.* Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(8): 1299–1307.
- [34] Ben-David A, Bernstein R, Oren Y, *et al.* Facile surface modification of nanofiltration membranes to target the removal of endocrine-disrupting compounds[J]. *J Membr Sci*, 2010, 357(1): 152–159.
- [35] Guo H, Deng Y, Tao Z, *et al.* Does hydrophilic polydopamine coating enhance membrane rejection of hydrophobic endocrine-disrupting compounds? [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3(9): 332–338.
- [36] Liu Y L, Wang X M, Yang H W, *et al.* Quantifying the influence of solute-membrane interactions on adsorption and rejection of pharmaceuticals by NF/RO membranes[J]. *J Membr Sci*, 2018, 551: 37–46.
- [37] Escalona I, de Grooth J, Font J, *et al.* Removal of BPA by enzyme polymerization using NF membranes [J]. *J Membr Sci*, 2014, 468: 192–201.
- [38] Guo H, Deng Y, Yao Z, *et al.* A highly selective surface coating for enhanced membrane rejection of endocrine disrupting compounds: Mechanistic insights and implications[J]. *Water Res*, 2017, 121: 197–203.
- [39] Guo H, Yao Z, Yang Z, *et al.* A one-step rapid assembly of thin film coating using green coordination complexes for enhanced removal of trace organic contaminants by membranes [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(21): 12638–12643.
- [40] Yangali-Quintanilla V, Maeng S K, Fujioka T, *et al.* Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse[J]. *J Membr Sci*, 2010, 362(1/2): 334–345.
- [41] Ahmad A L, Tan L S, Abd. Shukor S R. The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154(1): 633–638.
- [42] Klüpfel A M, Frimmel F H. Nanofiltration of river water-fouling, cleaning and micropollutant rejection [J]. *Desalination*, 2010, 250(3): 1005–1007.
- [43] Sanches S, Penetra A, Rodrigues A, *et al.* Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources[J]. *Sep Purif Technol*, 2012, 94: 44–53.
- [44] Wang L, Albasi C, Faucet-Marquis V, *et al.* Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane[J]. *Water Res*, 2009, 43(17): 4115–4122.
- [45] Comerton A M, Andrews R C, Bagley D M, *et al.* The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties[J]. *J Membr Sci*, 2008, 313(1): 323–335.
- [46] Braeken L, Van der Bruggen B. Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds[J]. *Desalination*, 2009, 240(1): 127–131.
- [47] Caus A, Vanderhaegen S, Braeken L, *et al.* Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production[J]. *Desalination*, 2009, 241(1): 111–117.
- [48] Vergili I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources[J]. *J Environ Manag*, 2013, 127: 177–187.
- [49] Maryam B, Buscio V, Odabasi S U, *et al.* A study on behavior, interaction and rejection of paracetamol, diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes[J]. *Environ Technol Innovat*, 2020, 18: 100641.
- [50] Mei Y, Yang Z, Sun P F, *et al.* Polyelectrolyte-assisted interfacial polymerization for polyamide nanofiltration membrane with enhanced separation and anti-biofouling properties in groundwater treatment[J]. *Desalination*, 2023, 555: 116546.
- [51] Wei X, Fan K, Cheng P, *et al.* Modification of nanofiltration membranes using beta-cyclodextrin derivatives with different functional groups for enhanced removal of organic micropollutants [J]. *Desalination*, 2024, 573: 117219.
- [52] Guo Z, Wang H, Wang L, *et al.* Polyamide thin-film nanocomposite membrane containing star-shaped ZIF-8 with enhanced water permeance and PPCPs removal

- [J]. Sep Purif Technol, 2022, 292: 120886.
- [53] Ma J, Wang Y, Xu H, *et al.* MXene ($\text{Ti}_3\text{T}_2\text{CX}$)-reinforced thin-film polyamide nanofiltration membrane for short-chain perfluorinated compounds removal [J]. Process Safety Environ Protect, 2022, 168: 275—284.
- [54] Huang B Q, Cui H G, Feng T Y, *et al.* Thin film composite polyamide nanofiltration membranes with interlayer constructed with core-shell structured polystyrene-polyacrylamide nanospheres for antibiotics separation[J]. J Water Process Eng, 2024, 57: 104550.
- [55] Dai B, Hu Y, Ding Y, *et al.* Innovative construction of nano-wrinkled polyamide membranes using covalent organic framework nanoflowers for efficient desalination and antibiotic removal[J]. Desalination, 2024, 570: 117083.
- [56] Wang M, Li M, Ren Z, *et al.* Novel macrocyclic polyamines regulated nanofiltration membranes: Towards efficient micropollutants removal and molecular separation[J]. J Membr Sci, 2023, 668: 121180.
- [57] Liu Y L, Zhao Y Y, Wang X M, *et al.* Effect of varying piperazine concentration and post-modification on prepared nanofiltration membranes in selectively rejecting organic micropollutants and salts[J]. J Membr Sci, 2019, 582: 274—283.
- [58] Lin Y L. In situ concentration-polarization-enhanced radical graft polymerization of NF270 for mitigating silica fouling and improving pharmaceutical and personal care product rejection[J]. J Membr Sci, 2018, 552: 387—395.
- [59] Rakhshan N, Pakizeh M. Removal of triazines from water using a novel OA modified $\text{SiO}_2/\text{PA}/\text{PSf}$ nanocomposite membrane[J]. Sep Purif Technol, 2015, 147: 245—256.
- [60] 刘 韬, 苗君萍, 王珑珑, 等. 相转化纳滤膜的膜材料结构设计及调控策略[J]. 化学进展, 2023, 35(8): 1199—1213.
- [61] Cheng Y, Ding H, Liu Y, *et al.* Fabrication of polyethersulfone/sulfonated polysulfone loose nanofiltration membranes for enhanced selectivity of pharmaceuticals and personal care products and minerals[J]. Sep Purif Technol, 2024, 337: 126466.
- [62] Zhu W P, Sun S P, Gao J, *et al.* Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater[J]. J Membr Sci, 2014, 456: 117—127.
- [63] Babu V S, Padaki M, D'Souza L P, *et al.* Effect of hydraulic coefficient on membrane performance for rejection of emerging contaminants[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 2392—2400.
- 参考文献[64]~[68]省略,有需要的读者请与作者联系
——本刊编辑部

Research progress of nanofiltration membranes for emerging micropollutants removal

BAO Jinming, WANG Wenliang, HU Yunxia

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The occurrence of emerging micropollutants in aquatic environments has become an increasingly concerning global environmental issue. Nanofiltration (NF) membrane technology can be widely used to remove emerging micropollutants in water due to its advantages of low cost, low energy consumption and high efficiency. In this paper, the main types of emerging micropollutants in water and their sources and hazards are introduced. The research progress of NF membrane on the removal performance and removal mechanism of emerging micropollutants in water is mainly introduced. Then the problems existing in NF membranes used for the removal of emerging micropollutants in water bodies and possible solutions are discussed and prospected.

Key words: emerging micropollutants; water treatment; nanofiltration membrane