

宗丁雯, 许航, 丁明梅, 等. 纳滤工艺去除水体中新污染物的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(1): 23-31, 57.
ZONG D W, XU H, DING M M, et al. Review of NF process for emerging pollutants removal in water body [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 23-31, 57.

纳滤工艺去除水体中新污染物的研究进展

宗丁雯¹, 许航^{1,2,*}, 丁明梅¹, 姚晨¹, 郭雅彬¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 河海大学苏州研究院, 江苏苏州 215100)

摘要 新污染物是近几年在水体中普遍存在的痕量有机污染物, 具有高毒性、生物积累性等危害, 对人类健康和生态系统造成了潜在威胁, 如何高效去除水中的新污染物已成为研究人员日益关心的问题。纳滤作为一种高效率、低能耗、无污染的膜分离技术, 在去除新污染物方面有很好的应用前景。结合国内外研究现状, 文章详细分析了纳滤技术去除水中新污染物的机理及影响因素, 重点讨论了纳滤膜改性及膜组合工艺对新污染物的去除效果研究, 并对未来的相关研究和实际应用提出几点建议。

关键词 纳滤(NF) 新污染物 分离机理 影响因素 去除效果

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)01-0023-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.01.003

Review of NF Process for Emerging Pollutants Removal in Water Body

ZONG Dingwen¹, XU Hang^{1,2,*}, DING Mingmei¹, YAO Chen¹, GUO Yabin¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Suzhou Research Institute, Hohai University, Suzhou 215100, China)

Abstract Emerging pollutants are trace organic contaminant commonly found in water body in recent years, which exhibit characteristics of high toxicity, bio-accumulation and pose potential threats to human health and ecosystem. How to effectively remove emerging pollutants in water body has become an increasingly concerned problem for researchers. As a membrane separation technology with high efficiency, low energy consumption and non-pollution, nanofiltration has a promising application prospect in removing emerging pollutants. Based on the latest research progress at home and abroad, the paper analyzes the mechanism and influencing factors of emerging pollutants removal by nanofiltration technology in detail, emphatically discusses the review of the removal performance by nanofiltration membrane modification and combined processes, and puts forward some suggestions for future research and practical application.

Keywords nanofiltration (NF) emerging pollutant separation mechanism influencing factor removal efficiency

新污染物(emerging pollutants)是指新认定或之前未认定、现阶段未受法规规范,但是由于其检出频率较高且对健康具有潜在威胁风险的污染物,包括内分泌干扰物(EDCs)、药品及个人护理品(PPCPs)、持久性有机污染物等,具有化学稳定性、

难生物降解性以及风险未知性等特征。近年来,随着社会的发展和工业的进步,大量新污染物不断进入水环境中,其质量浓度通常保持在纳克每升至微克每升,但新污染物在水体中可持久保留并累积,具有潜在的生物毒性,且难以通过水体自净和常规处理工艺有效去除,对人类健康和生态系统构成潜在危害,引起了研究者的高度关注。如何有效去除水中的新污染物,已成为水环境治理领域的研究热点和难点^[1]。

新污染物的去除技术主要包括物理吸附法、高级氧化法、生物降解法和膜分离技术等^[2]。膜分离

[收稿日期] 2023-03-20

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(51978239);广东省重点领域研发计划项目(2020B0101130001)

[作者简介] 宗丁雯(1999—),女,硕士,研究方向为纳滤膜技术和水处理技术,E-mail:3094627937@qq.com。

[通信作者] 许航(1981—),男,教授,主要从事给水处理及水处理膜材料研发,E-mail:xuhang810826@hhu.edu.cn。

技术具有占地面积小、分离效率高、环境友好等突出优势,被广泛用于水处理和水回用领域。其中,纳滤技术能有效去除相对分子质量为 200~2 000 Da 的有机物,特别是在去除新污染物方面有很好的应用前景^[3-4]。目前国外已有较大规模的应用实例,如 1999 年建成的法国巴黎 Méry-sur-Oise 水厂采用较大规模的纳滤系统,有效去除了原水中的杀虫剂(95%)和农药残留物^[5]。

在 Web of Science 以“nanofiltration”和“emerging pollutants”为关键词检索 2002 年—2022 年发表的文章数量(图 1),整体呈现逐年增长的趋势;并利用 VOSviewer 软件绘制了关键词共现图谱(图 2),表明纳滤对新污染物的去除是环境领域的研究热点,因此,有必要对相关的研究进展进行总结。本文综述了近年来纳滤去除水中新污染物的分离机理、影响因素及应用情况等方面的研究现状,并根据已有的

研究成果,探讨了目前纳滤处理新污染物存在的问题和面临的挑战。

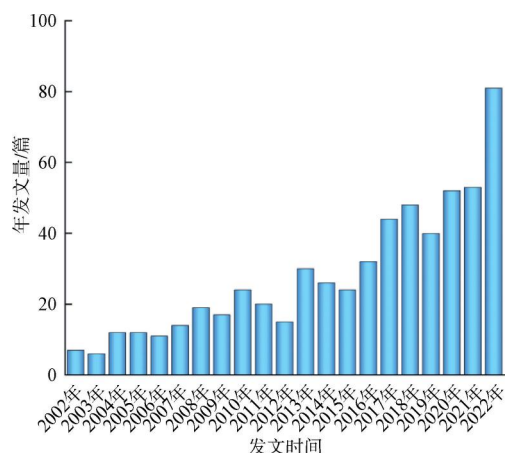


图 1 文献数量总体趋势分析

Fig. 1 Overall Trend Analysis of Literature Quantity

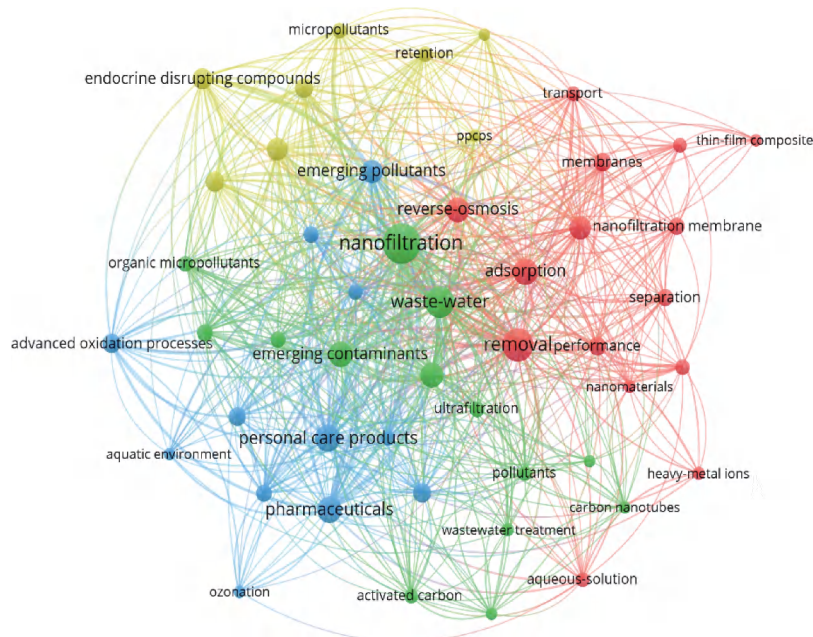


图 2 关键词共现图谱

Fig. 2 Co-Occurrence Map of Keywords

1 纳滤去除新污染物的机理研究

1.1 纳滤膜特性及其分离机理

纳滤是一种具有纳米级截留性能、以压力为驱动的膜分离技术。通常,大多数纳滤膜的孔径为 1 nm 左右,其分离精度介于超滤膜和反渗透膜之间,可以有效截留水中大部分离子和有机分子。相对于超滤,纳滤膜可以截留的物质尺寸更小,而操作压力又远低于反渗透,具有低能耗、高截留率等特

点^[6],在新污染物去除中得到了广泛的应用。例如,Yoon 等^[7]对比研究了纳滤膜和超滤膜对 EDC/PPCPs 的处理效果,结果表明,纳滤对 PPCPs 去除率可达 44%~93%,而超滤膜仅有 40%。

国内外已有研究^[8]表明,纳滤膜对新污染物的分离机理包括筛分作用、静电作用和吸附作用。

1.1.1 筛分作用

筛分作用是指通过膜孔径对截留分子进行物理

性筛分截留的作用。Chon 等^[9]的研究发现,虽然影响纳滤膜去除有机微污染物的因素很多,但孔径筛分作用是最主要的去除机理,尤其是对中性溶质。筛分效果取决于膜孔径大小(斯托克斯直径)和截留分子量(MWCO)之间的相互关系,当膜孔径越小且 MWCO 越大时,纳滤膜的筛分作用会越强。如汤遵伟等^[8]研究了纳滤对 PPCPs 的截留机理,发现纳滤膜对分子摩尔体积较大的四环素和卡马西平的去除率高于咖啡因。王美莲等^[10]对比了 3 种不同型号的纳滤膜对磺胺二甲基嘧啶的去除效果,发现孔径为 0.55 nm 的 NF90 膜去除率为 97.6%,而孔径为 0.71 nm 的 NF270 膜只有 85.7%,可见筛分作用对纳滤膜去除新污染物效果有明显的影响。

1.1.2 静电作用

带电污染物与膜之间的静电作用能显著影响其去除效能。对于带有相同电荷的溶质,会与膜表面之间产生静电排斥作用阻碍污染物通过,而带有相反电荷的溶质通过静电吸引作用更容易进入膜孔,且静电作用的大小受溶液 pH 的影响。Nghiem 等^[11]发现疏松型纳滤膜和紧密型纳滤膜对药物的去除机理不同,紧密型纳滤膜主要依靠筛分作用,而疏松型纳滤膜由筛分作用和静电作用共同决定。

1.1.3 吸附作用

吸附作用可以通过膜与污染物之间的疏水作用

力、氢键等分子间作用力、配位作用(如: π - π 键等)来达到对新污染物的吸附。吸附作用在过滤的初始阶段对疏水性新污染物的截留率非常高,甚至接近 100%,之后随着时间的推移而下降,最终达到吸附平衡。研究^[7]发现,吸附作用与辛醇-水分配系数的对数($\log K_{ow}$)有关,对于 $\log K_{ow} > 2.8$ 的化合物(氧苯酮、孕酮、三氯生)的吸附率通常较高,而其他化合物($\log K_{ow} < 2.8$)的吸附率 $< 25\%$ 。在长期运行过程中,污染物的吸附,会导致膜孔堵塞和结垢层的形成,使通量急剧下降。

汤遵伟等^[8,12]发现,纳滤膜对 PPCPs 的去除通常是三者协同作用的结果,不同类型纳滤膜及 PPCPs 的去除机理不完全相同。对于中性 PPCPs,主要通过筛分作用去除;对于带电 PPCPs 分离过程,受膜面电荷与溶质荷电状态的影响,静电作用为主要的去除机理。

1.2 纳滤膜分离机理模型

纳滤膜分离过程非常复杂,特别是溶质在传输过程中受纳滤膜内部多种因素的影响。因此,为了更好地描述和预测纳滤膜对新污染物的去除效果,研究者^[12-13]总结了多种纳滤膜分离机理的模型,主要包括溶解-扩散模型、细孔模型、电荷模型、静电位阻模型等。表 1 归纳了纳滤去除新污染物的机理模型特点及适用情况。

表 1 纳滤去除新污染物的主要机理模型

Tab. 1 Main Mechanism Model of Emerging Pollutants Removal by NF

机理模型	模型特点	适用情况
溶解-扩散模型	通过膜孔径对截留分子进行物理性筛分截留的作用	适用于解释致密膜的传质过程,不能用于以浓差梯度为推动力的模型
细孔模型	孔径均匀分布大小一致的细孔结构,没有考虑电荷效应,只对单一组分中不具电荷性的分离过程	适用于纳滤膜结构尺寸的表征以及中性溶质分离性能的预测
电荷模型	假设纳滤膜具有孔径均一的膜结构,且膜表面上的电荷均匀分布	不适用于孔径较大的膜
静电位阻模型	全面衡量膜的荷电性对溶质静电排斥的作用以及膜孔径大小对溶质的位阻效应	解释和预测纳滤膜孔径与电解质溶液离子大小相近时的分离作用

2 纳滤去除新污染物的影响因素

纳滤对新污染物的截留效果可通过上述作用机理和模型进行分析,此外还受诸多因素的影响,包括纳滤膜本身性质(如 MWCO、表面电荷、粗糙度等)、污染物性质(如分子尺寸、荷电性、亲疏水性等)及两者之间的相互作用、操作条件以及水质特性等^[14]。

2.1 纳滤膜特性

相同条件下,不同纳滤膜对污染物去除效果有所不同,这与纳滤膜的材质、孔径、亲疏水性、粗糙度等密切相关。其中,膜孔径是去除新污染物的一个重要指标,受筛分机制的作用,去除率随着膜孔径的减小而显著提高^[15]。此外,新污染物和膜表面的带电状态也会影响去除效果^[11,16]。张思齐等^[17]研究

发现,在静电作用的影响下,聚酰胺(PA)纳滤膜对带负电荷的氧氟沙星截留率高于带正电荷甲氧苄啶。

膜表面的粗糙度和亲疏水性会影响新污染物在膜上的吸附作用^[18]。随着粗糙度增大,新污染物与膜表面的接触面积增大,吸附效应增强。而有些学者则认为较低的粗糙度有助于降低膜污染,延长使用寿命。纳滤膜的亲疏水性可通过水接触角来判定,水接触角越小,表明膜表面越亲水,膜抗污染性能也越好。根据疏水相互作用原理,对于大部分疏水性新污染物,通常难以吸附在亲水性膜表面,使得新污染物被去除。

综上,纳滤膜的筛分作用、静电作用和吸附作用都和膜本身的特性有关,即筛分作用取决于纳滤膜的膜孔尺寸,静电作用受膜表面的电荷影响,疏水吸附作用由纳滤膜的亲疏水性决定。

2.2 操作条件

大量研究表明^[10,19-21],进料压力、温度、pH 等操作条件会影响纳滤膜的通量和截留性能。研究发现,操作压力对去除率的影响主要包括以下两个方面:①随着操作压力的增大,纳滤膜表面不断被压缩,形成密实的污垢层,导致膜孔径减小,对新污染物的筛分作用增强;②但当压力增大到一定值,根据溶解扩散模型,膜表面会产生浓差极化现象,导致截留率降低。例如,曹方圆等^[19]发现随着操作压力的增加,NF270 膜对内分泌干扰素 17 α -乙炔雌二醇(EE2)的截留率呈先上升后下降的趋势。

据报道^[22-23],进料温度会影响纳滤膜的孔径与水通量。随着温度的升高,会促进膜孔内分子运动,提高膜的孔隙率和负电荷密度,导致纳滤膜对中性 and 正电性的 PPCPs 的静电排斥力和筛分作用减弱^[22]。如 Dang 等^[23]研究发现随着进料温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 40 $^{\circ}\text{C}$,膜的平均孔径增大,且对中性 PPCPs(如卡马西平、咖啡因等)的去除率比带负电荷的 PPCPs(如甲氧苄啶、双氯芬酸)的去除率下降得更快。

此外,溶液的酸碱度会影响膜表面官能团和新污染物的解离情况,是影响纳滤膜去除率的重要因素^[20-21,24]。研究发现,膜表面 Zeta 电位会随溶液 pH 的升高而降低,当 pH 小于膜等电点时,纳滤膜表面呈正电性,否则带负电,因此,改变水体的 pH

可以改变膜表面的荷电性。如黄丹等^[21]研究发现随着 pH 的增大,纳滤对布洛芬的去除率显著提高 40%。这是由于布洛芬在碱性环境下[pH>解离常数($\text{p}K_{\text{a}}$)]解离后带负电,与膜面的负电荷排斥作用增强,截留性能提高。对于膜孔径,高 pH 还会导致膜表层收缩和孔径减小。

如前所述,操作条件对纳滤的去除效能影响较大,且同一操作条件对不同新污染物的影响不同。因此,通过合理调控纳滤的操作参数,是提高新污染物去除效果的有效手段。

2.3 天然有机物(NOM)与离子强度

除了新污染物基本特性的影响外,水中的 NOM 和无机离子也会影响纳滤膜对新污染物的去除^[13,19]。目前大部分研究认为 NOM 的存在有助于提高纳滤膜对新污染物的截留率^[12]。在膜过滤初期,NOM 与膜面之间存在氢键作用,通过吸附在膜表面形成凝胶层,产生浓差极化现象,致使在布洛芬溶液中加入 NOM 后去除率增大^[21]。另一方面,NOM 会与新污染物结合形成大分子物质,而难以通过膜孔径。Song 等^[25]的研究还发现,中分子量 NOM 能够在纳滤膜表面形成保护层,阻断小分子量 NOM 向纳滤渗透液的转移,从而降低了渗滤液中的消毒副产物(DBPs)。一些学者则认为 NOM 的存在降低了纳滤对药物的去除率,主要是因为 NOM 抢占了膜表面的吸附位点,进而降低了纳滤膜对药物的吸附作用^[7]。在实际应用中,纳滤膜容易受水体中有机物的污染,导致膜通量衰减,并且显著影响纳滤膜的截留率。

诸多研究^[26]表明,水中无机离子的存在会影响纳滤膜对新污染物的截留性能,特别是 Ca^{2+} ,会被吸附到膜表面,中和或削弱膜表面的负电性。此外,NOM 与离子之间的相互作用对纳滤截留性能的影响比较复杂,一方面,会与腐植酸结合形成复合污染,压缩膜表面的双电层厚度,使膜孔减小,筛分作用增强^[20,27]。另一方面,离子强度的增大会降低 NOM 的溶解速率,甚至和 NOM 架桥发生络合反应,增大溶质分子粒径,从而被纳滤膜截留。综合来看,无机离子对纳滤膜的孔径和筛分效应具有较为复杂的影响。 Ca^{2+} 等无机离子可以与水中的有机物结合形成较大的复合颗粒,从而增大污染物的尺寸,提高纳滤膜的拦截效率和分离性能。与此同时,无机离子的存在可能会削弱纳滤膜表面的负电性,进而抑

制滤膜对新污染物的排斥作用。

虽然目前很多研究和模型探讨了 NOM 和无机离子强度对纳滤膜性能的影响,但其作用机理尚不明确,作用效果复杂多样,在未来的研究可通过更多的试验模拟来量化其影响机理。

3 纳滤对水中新污染物的去除效果研究

目前诸多研究^[5-6,14,21,24]表明,纳滤技术对新污染物有较好的去除效果。例如,德国吉森市政污水处理厂采用聚醚砜纳滤膜,在 0.7 MPa 压力下能完全去除卡马西平,对双氯芬酸的去除率也达到 65%^[28];沈智育等^[24]采用 DL1210 型纳滤膜对莠去津、乐果、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的去除率分别达到了 77.6%、98.02%、91.8%和 89.8%,去除效果显著。然而,现有商品纳滤膜存在难以同时实现高通量和高去除率(“trade-off”现象)的缺点以及浓差极化、膜污染等问题,导

致纳滤膜对某些新污染物的去除效果并不理想。例如,纳滤工艺对部分短链物质的去除率低于长链物质,其中对短链阴离子和中性全氟化合物的去除率<80%^[29]。因此,单独的纳滤技术在处理新污染物方面有一定的局限性。

针对上述问题,研究者提出通过开发新型纳滤膜材料或采用纳滤膜组合工艺,可有效提升纳滤对水中新污染物的去除效率。

3.1 纳滤膜调控对新污染物的去除效果研究

如前所述,新污染物的去除受疏水相互作用、静电作用和尺寸排阻的影响,因此,增强膜表面亲水性和选择性,在抑制新污染物吸附和通过膜表面起着关键作用。如表 2 所示,大量研究根据纳滤膜的分离机理,有针对性地对膜表面进行修饰或设计纳滤膜的结构和孔径大小,从而提高新污染物的去除率。

表 2 纳滤膜改性方法及性能
Tab. 2 Modification Methods and Properties of NF Membrane

污染物种类	改性方法	去除效果	文献
全氟和多氟烷基物质(PFAS)	MXene 中间层复合膜	全氟己酸(PFHxA)和全氟己烷磺酸(PFHxS)的去除率分别达到 96.85%和 93.35%	[30]
	聚间苯二甲酰胺中空纤维膜	全氟辛烷磺酸(PFOS)去除率从 91.17%提高到 99.5%	[31]
	交联聚乙烯醇	优化后的膜对短链 PFOS 和全氟辛酸(PFOA)的去除率大大提高了 0.2%~8.2%	[32]
EDCs	聚多巴胺(PDA)涂覆 NF90 膜	对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸苄酯的去除率分别从 50%、50%和 35%增加到 70%、70%和 60%;双酚 A 的去除率相对较高,约为 96%	[33]
	金属有机框架材料 UiO-66-NH ₂ 预沉积到聚丙烯腈基膜	对羟基苯甲酸甲酯、羟基苯甲酸丙酯、双酚 A 和羟基苯甲酸苄酯的去除率分别为 50%、67%、75%和 85%,是原膜的 4.4 倍	[34]
	插入亲水性二硫化钼纳米片	对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸苄酯的去除率分别为 53.7%、69.1%、79.1%和 91.3%,显著高于原膜的去除率 25.2%、28.1%、38.3%和 59.8%	[35]
PPCPs	接枝聚合甲基丙烯酸、交联乙二醇、用琥珀酸取代官能团	对双酚 A 的去除率从 74%显著提高到 95%,对布洛芬、水杨酸的去除率分别从 98.1%、97.0%提高到 99.7%、99.1%	[36]
	原位添加聚乙烯亚胺-ZIF-8 PA 纳米复合膜	改性后去除率增加了一倍以上,氧氟沙星去除率达 98.6%	[37]
	甲基丙烯酸 3-磺丙基钾盐(SPM)和甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)单体原位自由基接枝于 NF90 膜	改性 NF90 膜在腐植酸污染前后对 PPCPs 的去除率分别比原膜高 20%~45%和 5%~20%	[38]
	掺入银纳米颗粒(AgNPs)	对季戊四醇、诺氟沙星、氧氟沙星和对羟基苯甲酸丙酯的去除率分别提高了 0.3%、1%、0.3%和 3%;	[39]
	交联聚乙烯亚胺	头孢羟氨苄去除率为 72%,恩诺沙星去除率为 85%~93%	[40]
	配位络合法制备了单宁酸(TA)-Fe ³⁺ 膜	氧氟沙星、环丙沙星、甲氧苄氨嘧啶去除率分别为 94.1%、91.9%、68.2%	[41]

研究^[18]表明,使用亲水材料对膜进行表面改性,改变 PA 活性层物理化学性质,是提高新污染物

去除率的有效策略。其中,PDA、TA、金属有机骨架(MOF)等纳米材料,具有丰富的羟基,能提高膜表

面的亲水性^[33-34,41-42]。如 Guo 等^[33]制备了 PDA 复合膜用于去除 EDCs,随着 PDA 涂覆时间增加,膜表面亲水性增强,进而削弱了膜表面与疏水 EDCs 之间的疏水相互作用。

此外,通过在膜表面活性位点上接枝新的官能团,进而达到调控纳滤膜表面电荷和膜孔径的目的^[36,38]。例如, Kim 等^[36]通过表面接枝聚合甲基丙烯酸,显著改善了双酚 A(中性)的去除率(74%提高至 95%)。此外,聚合纳滤膜对布洛芬和水杨酸(带负电荷的溶质)的去除率分别从 98.1%、97.0% 提高到 99.7%、99.1%,表明膜表面接枝官能团增强了膜的筛分作用和静电排斥作用。

另外,一些研究表明,通过界面聚合(IP)过程调控、纳米复合等方法,可以对分离层的内部孔道结构以及形貌结构进行调节,从而有效提高纳滤膜的分离性能。据报道^[39],纳米颗粒如碳纳米管、介孔二氧化硅(SiO_2)和 AgNPs 等能够诱导纳米通道的形成,改善膜的水流通道和筛分作用。此外,在纳滤膜中掺入 MoS_2 、MXene 等高纵横比的二维亲水纳米片可以促进 PA 褶皱层的形成,在膜表面形成如结节状、条状和环状的褶皱,增加膜表面的粗糙度和亲水性,有利

于缓解新污染物在膜表面上的吸附和扩散^[30,35]。例如,笔者课题组^[30]利用 IP 法制备了一种新型 MXene-PA 纳滤膜用于短链 PFAS 的去除。MXene 的存在影响水相和有机相的扩散,控制 IP 反应,形成气泡状结节结构,从而导致膜表面结构的变化。MXene 在 PA 层上的官能化调节了膜表面的形貌和表面电荷,增强了 PFASs 的去除率和透水性,使得 PFHxA 和 PFHxS 的截留率分别达到 96.85%和 93.35%,为纳滤技术去除短链 PFAS 提供了新的见解。

上述研究表明,对 PA 活性层进行官能化改性,或者掺入亲水纳米材料,可以增强膜表面亲水性和带电性,调控纳滤膜的形貌结构和孔径,进而优化纳滤膜的截留性能和抗污能力。

3.2 纳滤膜组合工艺对新污染物去除效果研究

单一的纳滤技术存在许多局限性,因此,将纳滤技术与其他技术联用成为了近年来的研究热点。纳滤膜组合工艺是以纳滤技术为核心,结合氧化、混凝、吸附等技术处理新污染物的方法。组合工艺可利用各种工艺的优点,提高对新污染物的去除效率,受到广大研究者的青睐。表 3 对比分析了纳滤膜组合工艺对不同种类新污染物的去除效果。

表 3 纳滤膜组合工艺对新污染物的去除效果
Tab. 3 Removal Efficiency of Emerging Pollutants by Combined Process of NF Membrane

污染物种类	工艺	去除效果	文献
PFAS	混凝-纳滤	PFOS 去除率从 55%提高到 86%	[43]
	泡沫分离-纳滤	PFPeA、PFHxA、PFBS 的去除效率分别提高了 37%、9%、34%,从而达到 59%、99%、96%的去除效率	[44]
EDCs	混凝-纳滤	双酚 A 去除率提高到 88.5%,远高于仅有纳滤的去除率(60.7%)	[45]
	芬顿-纳滤	双酚 A 去除率始终高于 80%	[46]
PPCPs	Fe(Ⅱ) PMS 高级氧化-纳滤	磺胺甲恶唑去除率 45%提高到 90%	[47]
	膜生物反应器(MBR)-纳滤	除磺胺甲恶唑(>62%) MBR 工艺去除率较低;组合工艺对双氯芬酸、布洛芬、萘普生去除率都>95%	[9]
	纳滤-反渗透	对酮洛芬、双氯芬酸和磺胺甲恶唑的去除率>95%	[11]
	活性炭吸附-纳滤	咖啡因、双氯芬酸、辛酚去除率分别从 49.91%、69.25%、64.32%,提升到 71.68%、89.81%、79.65%	[48]
DBPs 及前驱物	臭氧-纳滤	DBPs 前驱物去除率从 70%~80%总体提高到 90%~95%	[49]
	臭氧-生物活性炭-超滤-纳滤	各工艺出水中 DBPs 依次呈降低趋势,纳滤出水中三卤甲烷、卤乙酸仅有 2、50.8 $\mu\text{g/L}$	[50]
	活性炭-超滤-纳滤	经过活性炭处理,三卤甲烷生成势、卤乙酸生成势去除率仅有 34%、74%,组合工艺去除率提高到 92%、97%	[51]
微囊藻毒素	气浮-纳滤	完全去除蓝藻(100%)和微囊藻毒素(远低于 1 $\mu\text{g/L}$ 的限值)	[52]

由表3可知,通常在纳滤前加预处理工艺,来强化对新污染物的去除能力,缓解纳滤膜污染。按预处理工艺可分为以下4类。①常规处理工艺:如混凝预处理工艺,和纳滤协同使用时,混凝出水中絮凝体会吸附在膜表面,使纳滤膜表面电位下降,形成松散更具渗透性的污垢层,同时提高了对新污染物的截留效果^[43,45]。②吸附工艺:生物活性炭被认为是去除新污染物的最有效吸附材料,可以通过生物降解作用吸附水中的小分子有机物,从而减小纳滤膜污染,而纳滤可通过物理截留作用增强活性炭吸附污染物的稳定性,提高出水水质^[48,50-51]。③高级氧化工艺:如臭氧氧化、过硫酸盐氧化、光催化氧化等,通过产生高活性羟基自由基或硫酸根自由基,能氧化降解大部分新污染物,同时纳滤可有效截留出水中的催化剂,进而减少中间副产物的生成^[46-47,49]。④膜工艺:如MBR-纳滤工艺,部分疏水和易生物降解的PPCPs能通过MBR生物吸附和降解作用去除,而很难去除双氯芬酸和卡马西平,纳滤膜作为后置处理,能够去除MBR中顽固的污染物^[9]。超滤-纳滤组合工艺对新污染物处理具有很强的处理能力,且出水水质稳定、耐冲击负荷^[51]。

因此,针对不同新污染物,选择合适的预处理工艺,弥补纳滤技术的不足,可有效缓解膜污染,提高纳滤对新污染物去除效果。

4 结语与展望

纳滤膜独特的分离特性使得其在去除新污染物中具有重要的应用前景,目前研究人员针对这一领域开展了大量研究工作,并取得了诸多研究成果。未来纳滤技术在新污染物去除领域的应用前景将更加广阔,同时也需要面临新的挑战和工作方向,通过对以往研究的分析总结,今后还需在以下方面进一步开展研究。

(1)传统的纳滤技术虽然简单易行,但存在低通量、易堵塞等局限。为了更好地去除新污染物,需要开展新型纳滤技术方面的研究。例如,可以研究电化学纳滤技术,利用电场效应,促进污染物在电化纳滤膜内向电极聚集,进而提高纳滤去除效率。除此之外,还可以将人工智能技术应用于纳滤操作控制中,实现智能化控制和操作优化,同时对水中新污染物进行预警和预测,从而更加精准、高效地控制水中新污染物的问题。

(2)优化纳滤流程和操作条件。在一定程度上,纳滤材料的选择和操作条件的优化应相匹配,以确保最佳的纳滤效果。例如,可以研究不同的操作模式、膜材料、纳滤参数等对纳滤效率和稳定性的影响,以实现更高效、更稳定的水处理。同时,针对不同新污染物,需要设计相应的测试方案,以深入探究操作条件的影响,优化纳滤流程,并对其进行理论和实践结合的研究,最终实现最佳的纳滤效果。

(3)目前,纳滤技术已经得到了广泛应用,但在实际应用中仍然会遇到一些难题和挑战,其中包括膜污染、膜的损坏和老化、成本问题等。未来的研究方向应针对这些问题,开发新型纳滤材料、优化纳滤工艺、探索纳滤膜组合工艺等方面,以降低成本、提高膜分离性能,提高其自清洁性、耐污损性、自修复性等特性,进一步实现适应不同水体和污染物的高效纳滤。

参考文献

- [1] CAPELA R, GARRIC J, CASTRO L F C, et al. Embryo bioassays with aquatic animals for toxicity testing and hazard assessment of emerging pollutants: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135740. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135740.
- [2] 袁雅静. 全氟或多氟烷基物质水处理技术研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(s1): 397-403.
YUAN Y J. Progress in water treatment technology for perfluorinated or polyfluorinated alkyl substances [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(s1): 397-403.
- [3] 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.
ZHAO C W, TANG W J, JIA W J, et al. Applied research progress of nanofiltration membrane technology for removing the emerging pollutants in water [J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(1): 144-151.
- [4] 李昆, 王健行, 魏源送. 纳滤在水处理与回用中的应用现状与展望[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 2714-2729.
LI K, WANG J X, WEI Y S. Application of nanofiltration in water treatment and water reclamation: Current status and future aspects [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 2714-2729.
- [5] VENTRESQUE C, BABLON G. The integrated nanofiltration system of the Méry-sur-Oise surface water treatment plant (37 mgd) [J]. *Desalination*, 1997, 113(2/3): 263-266. DOI: 10.1016/S0011-9164(97)00138-0.
- [6] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, et al.

- Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects [J]. *Desalination*, 2015, 356: 226–254. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [7] YOON Y, WESTERHOFF P, SNYDER S A, et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 270(1/2): 88–100. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.045.
- [8] 汤遵伟, 丰桂珍. 纳滤膜对 PPCPs 的截留机理研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(7): 112–116.
TANG Z W, FENG G Z. A study on PPCPs rejection mechanism by nanofiltration membrane[J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(7): 112–116.
- [9] CHON K M, KYONGSHON H, CHO J. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 181–188. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.048.
- [10] 王美莲, 朱学武, 丁怀宇, 等. 操作条件对超滤—纳滤组合工艺去除抗生素磺胺二甲基嘧啶影响研究[J]. *给水排水*, 2017, 53(s1): 23–27.
WANG M L, ZHU X W, DING H Y, et al. Effect of operating conditions on the removal of antibiotic sulfame-thazine by ultrafiltration-nanofiltration process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(s1): 23–27.
- [11] NGHIE M L D, SCHÄFER A I, ELIMELECH M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7698–7705.
- [12] 汤遵伟. 原水 DOM 污染的纳滤膜对 PPCPs 物质去除行为的影响规律研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2021.
TANG Z W. Study on the influence of DOM-polluted nanofiltration membranes in raw water on the removal behavior of PPCPs[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2021.
- [13] 杨银, 江立文, 巨峥, 等. 纳滤膜天然有机物污染及去除 PPCPs 的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(2): 116–122.
YANG Y, JIANG L W, JU Z, et al. A review on the natural organic matter fouling and the removal of PPCPs by nanofiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(2): 116–122.
- [14] WANG S C, LI L, YU S L, et al. A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: Mechanisms, impact factors and the influence of organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126722. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126722.
- [15] YANG L Y, SHE Q, WAN M P, et al. Removal of haloacetic acids from swimming pool water by reverse osmosis and nanofiltration [J]. *Water Research*, 2017, 116: 116–125. DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.025.
- [16] RADJENOVIC J, PETROVIC M, VENTURA F, et al. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2008, 42(14): 3601–3610.
- [17] 张思齐, 马忠宝, 任龙飞, 等. 聚酰胺纳滤膜对不同电性抗生素的去除及其机理研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(2): 35–39.
ZHANG S Q, MA Z B, REN L F, et al. Study on the removal and mechanism of different charged antibiotics by polyamide nanofiltration membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(2): 35–39.
- [18] 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135151.
- [19] 曹方圆, 张玉秀, 赵长伟, 等. 纳滤去除水中的内分泌干扰物[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3217–3222.
CAO F Y, ZHANG Y X, ZHAO C W, et al. Removal of endocrine disrupting chemicals by nanofiltration membrane from water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3217–3222.
- [20] 杨海燕, 王鑫森. 纳滤去除水中美托洛尔的影响因素研究[J]. *给水排水*, 2015, 51(s1): 201–204.
YANG H Y, WANG X M. Influence study on the factors affecting the removal of metoprolol in water by nanofiltration[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2015, 51(s1): 201–204.
- [21] 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.
HUANG D, ZHENG T T, LIU R, et al. Study on the nanofiltration of ibuprofen from water source [J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(2): 72–76.
- [22] XU R, ZHOU M, WANG H, et al. Influences of temperature on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes: Experiments and modeling assessment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 599: 117817. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117817.
- [23] DANG H Q, PRICE W E, NGHIE M L D. The effects of feed solution temperature on pore size and trace organic contaminant rejection by the nanofiltration membrane NF270 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 125: 43–51. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.043.
- [24] 沈智育, 沈耀良, 郭海娟. 纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 1877–1882.
SHEN Z Y, SHEN Y L, GUO H J. Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(5): 1877–1882.
- [25] SONG Q, GRAHAM N, TANG Y, et al. The role of medium molecular weight organics on reducing disinfection by-products

- and fouling prevention in nanofiltration [J]. *Water Research*, 2022, 215: 118263. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118263.
- [26] COMERTON A M, ANDREWS R C, BAGLEY D M. The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration [J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 613–622.
- [27] CHANG E E, CHANG Y C, LIANG C H, et al. Identifying the rejection mechanism for nanofiltration membranes fouled by humic acid and calcium ions exemplified by acetaminophen, sulfamethoxazole, and triclosan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222: 19–27. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.051.
- [28] RÖHRICHT M, KRISAM J, WEISE U, et al. Elimination of pharmaceuticals from wastewater by submerged nanofiltration plate modules [J]. *Desalination*, 2010, 250(3): 1025–1026.
- [29] LIU C, ZHAO X, FARIA A F, et al. Evaluating the efficiency of nanofiltration and reverse osmosis membrane processes for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from water: A critical review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 122161. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122161.
- [30] 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 and Environmental Protection*, 2022, 168: 275–284. DOI: 10.1016/j.psep.2022.09.080.
- [31] WANG T, ZHAO C, LI P, et al. Fabrication of novel poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membrane for effective removal of trace amount perfluorooctane sulfonate from water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 477: 74–85. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.12.038.
- [32] QI R. Novel thin-film nanocomposite membranes with crosslinked polyvinyl alcohol interlayer for perfluorinated compounds (PFCs) removal [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 163: 498–505. DOI: 10.1016/j.psep.2022.05.040.
- [33] GUO H, DENG Y, TAO Z, et al. Does hydrophilic polydopamine coating enhance membrane rejection of hydrophobic endocrine-disrupting compounds? [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3(9): 332–328.
- [34] ZHAO B, SUN M, GUO Z, et al. Enhanced water permeance and EDCs rejection using a UiO-66- NH_2 -predeposited polyamide membrane [J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137114. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137114.
- [35] DAI R, HAN H, WANG T, et al. Enhanced removal of hydrophobic endocrine disrupting compounds from wastewater by nanofiltration membranes intercalated with hydrophilic MoS_2 nanosheets: Role of surface properties and internal nanochannels [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 628: 119267. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119267.
- [36] KIM J H, PARK P K, LEE C H, et al. Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: Graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321(2): 190–198.
- [37] 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]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 120886. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120886.
- [38] LIN Y L, TSAI J Z, HUNG C H. Using in situ modification to enhance organic fouling resistance and rejection of pharmaceutical and personal care products in a thin-film composite nanofiltration membrane [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 34073–34084. DOI: 10.1007/s11356-018-3234-1.
- [39] YANG Z, GUO H, YAO Z K, et al. Hydrophilic silver nanoparticles induce selective nanochannels in thin film nanocomposite polyamide membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5301–5308.
- [40] ZHAO S, BA C, YAO Y, et al. Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 101–109. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.140.
- [41] REN L F, ZHANG S, MA Z, et al. Antibiotics separation from saline wastewater by nanofiltration membrane based on tannic acid-ferric ions coordination complexes [J]. *Desalination*, 2022, 541: 116034. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116034.
- [42] 秦源, 于水利, 顾正阳, 等. MOFs 改性纳滤膜去除饮用水中微量有机物进展 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(4): 44–48.
- QIN Y, YU S L, GU Z Y, et al. Research progress of the trace organic pollutants removal from drinking water by modified nanofiltration membranes with metal organic frameworks [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(4): 44–48.
- [43] YU Y, ZHAO C, YU L, et al. Removal of perfluorooctane sulfonates from water by a hybrid coagulation – nanofiltration process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 7–16. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.048.
- [44] MCCLEAF P, STEFANSSON W, AHRENS L. Drinking water nanofiltration with concentrate foam fractionation-A novel approach for removal of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Water Research*, 2023, 232: 119688. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119688.
- [45] WANG P, WANG F, JIANG H, et al. Strong improvement of nanofiltration performance on micropollutant removal and reduction of membrane fouling by hydrolyzed-aluminum nanoparticles [J]. *Water Research*, 2020, 175: 115649. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115649.

(下转第 57 页)

- [14] XU J, SHENG G P, LUO H W, et al. Evaluating the influence of process parameters on soluble microbial products formation using response surface methodology coupled with grey relational analysis[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 674–680.
- [15] 孙蔚青, 胡学伟, 宁平, 等. 溶解性微生物产物在水处理领域中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(12): 5–9.
SUN W Q, HU X W, NING P, et al. Research on progress of soluble microbial products in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(12): 5–9.
- [16] ZHANG H, QU J H, LIU H J, et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1433–1438. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.057.
- [17] WEI Y Y, LIU Y, et al. Influence of soluble microbial products (SMP) on wastewater disinfection by-products: Trihalomethanes and haloacetic acid species from the chlorination of SMP [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(1): 46–50.
- [18] 陈丹雯, 黄富, 朱世翠, 等. 氯消毒过程中水中色氨酸产生 THMs 和 HAAs 的特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4061–4067.
- CHEN D W, HUANG F, ZHU S C, et al. Generation characteristics of THMs and HAAs during tryptophan chlorination in aqueous system[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(11): 4061–4067.
- [19] 仲鑫, 于水利, 崔崇威. 不同消毒剂作用于富里酸生成羰基类化合物情况[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(3): 32–38.
ZHONG X, YU S L, CUI C W. Formation of carbonyl compounds in reaction of fulvic acid with different disinfectants [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(3): 32–38.
- [20] 王向华, 刘培贵, 于富强. 云南野生商品蘑菇图鉴[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004.
WANG X H, LIU P G, YU F Q. Wild mushroom catalogue of Yunnan[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2004.
- [21] 林志豪, 麦宗健, 潘本兴. 2020 年阳江市江城区生活饮用水溶解性总固体和总硬度指标分析[J]. *食品安全导刊*, 2021(23): 86–87.
LIN Z H, MAI Z J, PAN B X. Analysis of total dissolved solids and total hardness of drinking water in Jiangcheng District of Yangjiang City in 2020[J]. *China Food Safety Magazine*, 2021(23): 86–87.

(上接第 31 页)

- [46] ESCALONA I, FORTUNY A, STÜBER F, et al. Fenton coupled with nanofiltration for elimination of Bisphenol A [J]. *Desalination*, 2014, 345: 77–84. DOI: 10.1016/j.desal.2014.04.024.
- [47] BAI L, LIU Z, WANG H, et al. Fe (II) - activated peroxymonosulfate coupled with nanofiltration removes natural organic matter and sulfamethoxazole in natural surface water: Performance and mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119088. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119088.
- [48] HUANG Z, GONG B, HUANG C P, et al. Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 121–128. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.092.
- [49] SIDDIQUE M S, XIONG X, YANG H, et al. Dynamic variations in DOM and DBPs formation potential during surface water treatment by ozonation-nanofiltration: Using spectroscopic indices approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427(1/2/3): 132010. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132010.
- [50] 彭祥, 张晓, 曹勋, 等. 臭氧生物活性炭与膜组合工艺在某水厂深度处理工艺中的应用[J]. *净水技术*, 2018, 37(4): 77–81.
PENG X, ZHANG X, CAO X, et al. Application of combined processes of ozone-BAC and membrane in advanced treatment of a water treatment plant[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(4): 77–81.
- [51] 杨忠盛, 芦敏, 袁东星, 等. 活性炭结合超滤及纳滤工艺深度处理饮用水的中试研究[J]. *给水排水*, 2011, 47(5): 29–34.
YANG Z S, LU M, YUAN D X, et al. Pilot study of integrated process of activated carbon-ultrafiltration-nanofiltration for advanced water treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 47(5): 29–34.
- [52] TEIXEIRA M R, ROSA M J. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal [J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3612–3620.