#### 净水技术 2025,44(1):55-64,73

章中,段冬,刘彦伶,等. 用于饮用水处理的高脱盐率商品纳滤膜性能试验[J]. 净水技术, 2025, 44(1): 55-64,73. ZHANG Z, DUAN D, LIU Y L, et al. Experimental performance of commercial nanofiltration membranes with high desalinization rate for drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 55-64,73.

# 用于饮用水处理的高脱盐率商品纳滤膜性能试验

章 中1,段 冬2,刘彦伶1,夏圣骥1,\*

(1. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092;2. 上海市政工程设计研究总院<集团>有限公司,上海 200092)

**摘 要【目的】**在我国北方部分城市,市政饮用水水源由南水北调水和本地水源组成,两者水质存在显著差异,市政供水 面临"同城不同质"的问题。【方法】 该试验针对此问题研究了6种用于北方部分地区原水处理的高脱盐率商品纳滤膜的性 能。试验对6种纳滤膜的各种理化性质,包括表面形貌、官能团、元素组成、粗糙度、亲疏水性、表面电性一一进行了详细的表 征与研究;同时还通过膜过滤试验探究了6种纳滤膜的过滤性能,具体包括膜的纯水渗透系数在12~16 L/(m<sup>2</sup>·h·bar)(1 bar= 0.1 MPa)渗透性能主要受到膜表面粗糙度、亲水性、孔径分布等的影响;全芳香族聚酰胺纳滤膜对于各种无机盐的截留率都 在 90%以上,半芳香族聚酰胺纳滤膜对氯化钠有约 40%的截留率,对其他无机盐的截留率也在 90%以上。所选 6 种纳滤膜对 于有机物截留率均在 70%以上,对于硬度截留率均在 90%以上,但由于膜孔径、膜表面电荷等的差别,对硫酸盐和氯化物的截 留率表现出差异,更致密的活性层和较高的膜负电荷能使膜对氯化物的截留率达到要求。【结论】 较高的粗糙度、较低的交 联度、较强的亲水性有利于提升全芳香族聚酰胺纳滤膜的透水性;较小且分布集中的膜孔径有利于纳滤膜对硬度和硫酸盐的 去除。

关键词 市政供水 纳滤 高硬度水 无机盐 截留率 中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0055-11 DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2025. 01.007

# **Experimental Performance of Commercial Nanofiltration Membranes with High Desalinization Rate for Drinking Water Treatment**

ZHANG Zhong<sup>1</sup>, DUAN Dong<sup>2</sup>, LIU Yanling<sup>1</sup>, XIA Shengji<sup>1, \*</sup>

College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
 Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China)

**Abstract** [**Objective**] In some cities of the north China, municipal drinking water sources are composed of water from South-to-North water diversion project and local water sources, and there are significant differences in water quality between them. Municipal water supply faces the problem of "different quality in the same city". [**Methods**] The performance of six kinds of commercial nanofiltration membranes with high desalination rate used for raw water treatment in some areas of north China was studied in this experiment. The physical and chemical properties of six nanofiltration membranes, including surface morphology, functional groups, elemental composition, roughness, hydrophilicity and surface electricity, were characterized and studied in detail. At the same time, the filtration performance of six kinds of nanofiltration membranes was investigated by membrane filtration test, including the permeability of pure water, the retention of organic matters and inorganic salts, and the performance under simulated raw water filtration conditions. [**Results**] The results showed that the pure water permeability coefficients of the six nanofiltration membranes were  $12 \sim 16 \text{ L/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  (1 bar=0.1 MPa), which were mainly affected by the surface roughness, hydrophilicity and pore size distribution of

<sup>[</sup>收稿日期] 2024-05-15

<sup>[</sup>基金项目] 国家自然科学基金项目(52170010);南宁市科学研究与技术开发计划:水厂提质节能型工艺关键技术研究与示范(ZC20223238)

<sup>[</sup>作者简介] 章中(2001— ),男,硕士,主要研究方向为纳滤饮用水处理,E-mail: 2230509@ tongji. edu. cn。

<sup>[</sup>通信作者] 夏圣骥(1978—),男,教授,主要研究方向为饮用水安全保障、膜法水处理技术和功能膜材料制备, E-mail: xiashengji@ tongji.edu. cn。

membranes. The retention rates of fully aromatic polyamide nanofiltration membranes for various inorganic salts were more than 90%. The retention rates of semi-aromatic polyamide nanofiltration membranes for sodium chloride were about 40%, while the retention rates for other inorganic salts were also more than 90%. All the six selected nanofiltration membranes exhibited a retention rates over 70% for organic matter and that over 90% for hardness. However, due to the differences in membrane pore size and surface charge, the retention rates of sulfate and chloride salts were different among the membranes. The denser active layer and more surface negative charges could make the chloride retention rates of the membranes meet the requirements. [Conclusion] Higher roughness, lower crosslinking degree and stronger hydrophilicity are beneficial to improve the water permeability of all aromatic polyamide nanofiltration membranes. The small and concentrated pore size of nanofiltration membrane is conducive to the removal of hardness and sulfate. Keywords municipal water supply nanofiltration(NF) high hardness water inorganic salt retention rate

水作为生命之源,饮用卫生和安全的水是公众 基本的健康权利。除了最基本的安全保障外,民众 对于高品质饮用水的需求日益增长。硬度是饮用水 的重要指标之一,在我国北方部分地区,饮用水处理 面临着来自高硬度原水的挑战<sup>[1-4]</sup>。水中硬度过高 对于健康的影响未有定论,但高硬度饮用水的口感 较差<sup>[5]</sup>;且在部分北方地区,原水分别来自南水北 调工程和当地水源地,二者硬度区别较大<sup>[6]</sup>。若饮 用水处理工艺不能有效去除水中的高硬度,将导致 "同城不同质"问题,影响居民生活体验。

膜分离技术是近年来发展迅速、应用广泛的水 处理技术<sup>[7]</sup>。与传统的分离技术相比,膜分离技术 具有高分离效率、无化学反应、小占地面积和方便操 作等优点。纳滤膜技术是介于超滤膜技术和反渗透 膜技术之间的一种压力驱动膜技术,膜孔径约为1 nm,既能截留透过超滤膜的相对分子质量小的有机 物和多价盐离子,又能透过被反渗透所截留的无机 盐,已成为目前国内外膜分离领域研究的热点之 一<sup>[8]</sup>。水厂常规处理工艺很难达到水中硬度的高效 去除,而纳滤膜技术则可以很好地解决这一问题<sup>[9]</sup>。

然而,市面上的商品纳滤膜品牌众多、型号繁杂,并非所有纳滤膜都适用于处理高硬度水,科学选择纳滤膜过程面临着一定的困难。因此,研究选取了来自国内外不同厂商的针对硬度去除的几款商品纳滤膜,对纳滤膜的形貌结构、元素组成、膜表面官能团、亲水性和电负性等性质特征进行了表征,并测试了这些商品膜在单一溶液和模拟天然水体中的过滤性能,以期筛选出适用于硬度去除的纳滤膜,并为纳滤膜的开发提供一定指导。

# 1 材料和方法

#### 1.1 试验材料与药剂

该试验选取了来自不同膜厂商的6种纳滤膜, 分别命名为NF1~NF6,由膜厂商提供的基本信息如 表1所示,以供参考。

rab. 1 Dasie miorination of vanomulation membranes						
膜名称	有效面积/m <sup>2</sup>	产水流量/(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	最低脱盐率	应用场景		
NF1	37.0	38.0	98.7%	实现高品质产品水		
NF2	/	/	/	/		
NF3	37.2	45.4	97.0%	苦咸水低能耗软化处理		
NF4	37.2	43.5	99.0%	脱除含盐量低的水中的特定污染物		
NF5	/	/	/	/		
NF6	37.2	49.2	98.0%	市政和工业领域中的水软化、除色		

表 1 纳滤膜基本信息 Tab. 1 Pagis Information of Neurofiltration Membrane

注:膜产水量和脱盐率基于以下测试条件。(1) NF1:2 000 mg/L MgSO<sub>4</sub>,480 kPa,25 ℃,15%回收率。(2) NF3:500 mg/L NaCl,480 kPa, 25 ℃,15%回收率。(3) NF4:2 000 mg/L MgSO<sub>4</sub>,690 kPa,25 ℃,15%回收率。(4) NF6:2 000 mg/L MgSO<sub>4</sub>,760 kPa,25 ℃,15%回收率。

使用的药剂包括 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、MgSO<sub>4</sub>、 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl、甘油、木糖、葡萄糖、蔗糖、棉子 糖;以上药剂均为分析纯,来自上海阿拉丁生化科技 股份有限公司。去离子水为实验室 Milli-Q 纯水机 (美国 Millipore 公司)自制。天然水体取自同济大 学校内三好坞河水,使用前先经 0.45 µm 滤膜过滤 以去除水中悬浮胶体物质。

## 1.2 试验装置与仪器

该试验过滤装置为实验室自制膜装置,包括进水管道、齿轮泵、膜池、错流管道、出水管道。测试膜面积为10 cm<sup>2</sup>,过滤方式为错流过滤,错流速度为0.5 m/s。表征膜的理化性质时所用到的仪器包括扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini SEM 300)、原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)、傅里叶红外光谱(FTIR, Thermo Nicolet iS5)、X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)、接触角(CA, Attension Theta Lite)和Zeta 电位分析(Anton Paar SurPASS 3)。水质检测仪器包括电导率仪(DDS-307)、总有机碳分析仪(TOC, SHIMADZU TOC-L CPH)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110)和离子色谱仪(IC, DIONEX ICS-5000)。

## 1.3 试验方法

测试前将纳滤膜清洗干净,在纯水中浸泡 24 h 以上。将浸泡后的纳滤膜裁剪成 3 cm × 6 cm 的长 方形膜片,装入膜池,实际膜过滤面积为 10 cm<sup>2</sup>,每 组试验设置 3 组平行试验。过滤时,恒温槽中的进 样溶液通过齿轮泵被压入膜池,使用压力表观察膜 上压力,通过调节气压阀开闭程度来调整膜上压力。 渗透液流入烧杯,烧杯质量通过与电脑相连的电子 天平实时记录,进而计算出实时渗透通量。膜的透 水系数 L<sub>p</sub>的计算如式(1)。

$$L_{\rm P} = \frac{V}{PST} \tag{1}$$

压力下过滤纯水至少1h以达到通量稳定;在过滤性能测试过程中,操作压力设为0.5 MPa,控制错流速度为0.5 m/s。过滤纯水后进行特定溶液过滤试验,过滤至少0.5 h以达到稳定状态,取渗透液及进样溶液待检测。

进样 溶 液 为 无 机 盐 溶 液 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl)时,分别通过电导率仪检测进样 溶液和渗透液的电导率值,以计算各纳滤膜对无机 盐的截留率;进样溶液为有机物溶液(甘油、木糖、 葡萄糖、蔗糖、棉子糖)时,分别通过 TOC 仪检测进 样溶液和渗透液的溶解性总有机碳(DOC),以计算 各纳滤膜对有机物的截留率,进而分析膜孔径分布 和膜截留相对分子质量。进样溶液为模拟原水时, 取渗透液和进样溶液为样品,使用 TOC 仪检测 DOC 值,使用 ICP-OES 检测阳离子(Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)浓 度,使用 IC 检测阴离子(SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>、Cl<sup>-</sup>)浓度。根据式 (2)计算膜的截留率 R。

$$R = \left(1 - \frac{X_{\rm p}}{X_{\rm f}}\right) \times 100\% \tag{2}$$

其中:R----截留率;

 $X_p$ ——渗透液的电导率, $\mu$ S/cm;DOC 或 离子质量浓度,mg/L;

 $X_{f}$ ——进样溶液的电导率,  $\mu$ S/cm; DOC 或离子质量浓度, mg/L。

# 2 结果与讨论

# 2.1 纳滤膜理化性质

目前商品纳滤膜通常是通过在微孔聚合物支撑 层上进行聚酰胺层的界面聚合而制成的<sup>[10]</sup>。全芳 香族聚酰胺层通常由均苯三甲酰氯和1,3-苯二胺 (或芳香族胺衍生物)制成,而半芳香族聚酰胺层通 常由均苯三甲酰氯和哌嗪(或哌嗪衍生物)制备而 成。不同纳滤膜厂家的制膜配方和工艺各有不同且 未公开,因此纳滤膜的性质与性能也表现出差异。

2.1.1 纳滤膜的表面形貌

从6种纳滤膜的 SEM 中可以看出(图1), NF1~NF5 纳滤膜的表面都具有明显的褶皱结构,这 是全芳香族聚酰胺的特征;NF6 纳滤膜的表面较为 光滑,是半芳香族聚酰胺的表现。

2.1.2 纳滤膜的红外光谱图

除此之外,6种纳滤膜的红外光谱图可以印证 SEM 的结果(图 2)。6种纳滤膜均具有砜基 (—SO<sub>2</sub>—)的特征峰(1 147 cm<sup>-1</sup>),以及代表支撑层 C==C 芳香键的特征峰(1 580 cm<sup>-1</sup>),—SO<sub>2</sub>—和 C==C 芳香键是聚砜(PSF)的红外特征结构<sup>[11]</sup>。 NF6 膜在 1 630 cm<sup>-1</sup>(酰胺 I,由 C==O 拉伸、C--N 拉 伸和 C--C-N 变形振动组成)处出峰,表明其为半 芳香族聚酰胺;NF1~NF5 在 1 663 cm<sup>-1</sup>(酰胺 I,由 C==O 拉伸、C--N 拉伸和 C--C-N 变形振动组

— 57 —



**图1** 6种纳滤膜的 SEM(放大倍数为 20 000)





图2 6种纳滤膜的 FTIR

Fig. 2 FTIR Spectra of Six Nanofiltration Membranes

成)、1 541 cm<sup>-1</sup>(酰胺Ⅱ,由平面内的 N—H 弯曲和 N—C 拉伸振动组成)以及 1 609 cm<sup>-1</sup>(芳香族酰胺,包括 N—H 变形振动和 C==C 环伸缩振动)处出峰,表明为全芳香族聚酰胺<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.3 纳滤膜的元素组成

对 6 种纳滤膜进行定性分析后,采用 XPS 定量 分析纳滤膜表面的元素组成。6 种纳滤膜的 XPS 谱 图如图 3 所示。对同类型聚酰胺而言,膜表面氧氮 比(O/N)越接近 1,表明其交联程度越高,通常膜结 构越致密。由图 3 中可知,NF4 膜具有最接近 1 的 O/N,表明其膜表面聚酰胺活性层最致密;其余 4 种 全芳香聚酰胺纳滤膜的 O/N 为 1.35~1.40。NF6 膜的 O/N 最高,通常半芳香族聚酰胺膜结构也比全 芳香族聚酰胺更为疏松。致密的活性层有利于有机 物与无机盐的截留,但也可能导致透水性能的降低。 2.1.4 纳滤膜的粗糙度

为了比较 6 种纳滤膜的表面粗糙度,使用 AFM 观测了 6 种纳滤膜,并计算出各纳滤膜的均方根粗 糙度(*R*<sub>q</sub>),*R*<sub>q</sub> 值越大,代表膜表面越粗糙。从图 4 中可以看出,NF6 最为平滑(10.27 nm),与前文中 其为半芳香族纳滤膜的论断相吻合。其余 5 种全芳 香族纳滤膜的粗糙度均远大于 NF6,其中 NF3、NF4 的表面粗糙度最高(分别为 89.10 nm 和 85.33 nm)。较大的表面粗糙度可以有效增加膜表面过水 面积,进而提升纳滤膜的透水系数。

#### 2.1.5 纳滤膜的亲疏水性

除了粗糙度外,纳滤膜表面的亲疏水性也影响 膜的透水系数。较高的亲水性一般有利于提高膜的 水渗透性<sup>[13]</sup>。膜表面的水接触角越小,表明膜越亲 水;反之则反。从图5中可以看出,半芳香族聚酰胺 膜(NF6)的亲水性最好。全芳香族纳滤膜的表面水 接触角相对较大,其中NF1和NF5较为疏水。 2.1.6 纳滤膜的表面电负性

天然水中的无机物与有机物常常表现出带电性,因此纳滤膜的表面电负性在过滤过程中通过影响膜与带电物质的电荷作用来影响纳滤膜的截留性能。图6为6种纳滤膜在不同pH条件下膜表面的Zeta电位图。当进水pH条件为中性时,6种纳滤膜均呈现负电性,Zeta电位值集中在-40~-20mV。

January 25th, 2025



图4 6种纳滤膜的 AFM 图

(e)NF5



在截留无机盐过程中,表面带负电的纳滤膜会排斥 阴离子而吸引阳离子。在孔径相近时,膜表面负电 荷密度越高,越有利于截留 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>和 NaCl, 而不利于 CaCl, 和 MgCl, 的截留。

(d) NF4

#### 2.2 纳滤膜过滤性能

#### 2.2.1 透水性能

图7为6种纳滤膜过滤纯水时的透水系数,其 中 NF3 和 NF6 膜的透水系数较高. 分别达到了 15.49、15.27 L/(m<sup>2</sup>·h·bar);其余4种纳滤膜的透 水系数为 12.50~13.50 L/(m<sup>2</sup>·h·bar)。在水厂处 理水量不变的情况下,较高的透水系数可以有效地 减少膜系统所需膜面积,节约膜组件成本和水厂占 地面积;或可降低纳滤操作压力,从而降低运行能 耗。纳滤膜的透水系数由其多种理化性质共同决 定,如膜孔径、活性层厚度与孔隙率、表面粗糙度 和表面亲疏水性[14]。

(DNF6

NF6 膜为6种膜中唯一的半芳香族聚酰胺膜, 这一结果已在2.1小节中论证。由于半芳香族聚酰 胺层较全芳香族聚酰胺层更加疏松,NF6 膜展现出 了较高的透水系数。对于5种全芳香族聚酰胺膜,

-240.0 nm



Fig. 5 Surface Water Contact Angles of Six Nanofiltration Membranes





Fig. 6 Zeta Potentials of Six Nanofiltration Membranes 从 2.1.3小节中可知,NF4 膜的聚酰胺层拥有最高 的表面交联度,这使其透水性能表现较差。NF1、 NF2、NF3 同为全芳香纳滤膜,且拥有相近的聚酰胺 层交联度,但透水系数表现出一定的差异,这可能是 受到膜表面粗糙度与亲疏水性的影响。在 2.1.4 小







节中提到,较高的表面粗糙度可以有效增加膜表面 过水面积,进而提升纳滤膜的透水系数。这3种膜 的膜表面粗糙度表现出 NF1<NF2<NF3 的关系。从 2.1.5小节中可知,这3种膜的膜表面亲水性表现 出 NF1<NF2<NF3 的关系,而较高的亲水性一般有 利于提高水的渗透性。在多种因素综合影响下,透 水系数表现出 NF1<NF2<NF3 的关系,试验结果与 基于理论推导的结果表现一致。对于 NF5 膜,其聚 酰胺层较为疏松,粗糙度适中,但膜表面亲水性较 差,使其透水性能弱于 NF3 膜,强于 NF1 膜,与 NF2 膜相近。各种性质对于膜透水性能提升的贡献占比 大小目前还没有定论,这需要更多科学严谨的试验 研究来进行阐述论证。

#### 2.2.2 截留性能

试验首先考察了6种纳滤膜对有机物的截留性能。本试验选取5种有机物进行过滤试验,分别为甘油(92 Da)、木糖(150 Da)、葡萄糖(180 Da)、蔗糖(342 Da)、棉子糖(504 Da),纳滤膜对于不同相对分子质量有机物的截留率如表2所示。

表2 6种纳滤膜对不同有机物的截留率

Tab. 2	Retention	Rates of Six	Nanofiltration	Membranes	for Differer	t Organic	Compounds
--------	-----------	--------------	----------------	-----------	--------------	-----------	-----------

有机物种类	NF1	NF2	NF3	NF4	NF5	NF6
甘油	86.9%	88.0%	94.4%	95.7%	81.9%	33.0%
木糖	94.5%	97.1%	98.7%	99.2%	95.3%	82.3%
葡萄糖	96.7%	97.1%	98.7%	99.2%	95.9%	94.9%
蔗糖	97.2%	98.1%	99.0%	99.5%	96.8%	99.2%
棉子糖	97.3%	98.3%	99.0%	99.5%	96.9%	99.2%

— 60 —

根据 5 种有机物的截留率及累积分布函数可以 拟合得到每种膜的截留分布曲线,并且根据概率密 度函数拟合得到每种膜的孔半径分布曲线,具体计 算如式(3)、式(4)。

累积分布函数(CDF)如式(3)。

$$y_{\rm CDF} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\ln x - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$
(3)

其中:y<sub>CDF</sub>——累积分布函数以有机物相对分 子质量为自变量,截留率为因变量;

μ-----总体平均数;

σ——总体标准差。

概率密度函数(PDF)如式(4)。

$$y_{\rm PDF} = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{i(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \qquad (4)$$

其中:y<sub>PDF</sub>——概率分布函数,以膜孔半径为自 变量,截留率为因变量。

6种纳滤膜截留的相对分子质量和膜孔半径 分布如图 8 所示。半芳香族的 NF6 膜截留的相对 分子质量和膜孔径都较大(167 Da,0.30 nm);NF3 和 NF4 膜的截留相对分子质量较小,分别为 78 Da 和 73 Da,拥有最小的膜孔半径(0.20 nm);NF1、 NF2、NF5 3 种纳滤膜截留的相对分子质量分别为 98、105、112 Da, 膜孔半径分别为 0.22、0.22、 0.23 nm。





Fig. 8 Molecular Weight Cut-Off and Pore Size Distribution of Six Nanofiltration Membranes

其次考察6种纳滤膜对无机盐的截留性能。本 试验选取5种无机盐溶液进行过滤试验,图9为各 纳滤膜对不同无机盐的截留表现。从图中可以看 出,NF1~NF5 膜对各种无机盐的截留率都在90% 以上,NF6 膜仅 NaCl 截留率低于90%。其中 NF4 膜的各无机盐截留率均在98%以上。6种纳滤膜对 于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留率都相对较高,且 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 高于 MgSO<sub>4</sub>。全芳香族纳滤膜对 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 的截留率 相近(MgCl<sub>2</sub>略高),且低于 NaCl 的截留率;而半芳 香族纳滤膜 NF6 对 NaCl 的截留率最低。纳滤膜对 不同无机盐截留率的差异受膜孔径大小和表面荷电 性影响,是空间位阻、道南效应、介电效应 3 种截留 机理共同作用所导致的<sup>[15]</sup>。

作为半芳香纳滤膜的 NF6 膜,膜孔径较大,故 其对 NaCl 的截留率明显低于其余 5 种全芳香纳滤 膜。在 2.1.6 小节中提到,在截留无机盐过程中,表

-61 -

# 章 中,段 冬,刘彦伶,等. 用于饮用水处理的高脱盐率商品纳滤膜性能试验







面荷负电的纳滤膜会排斥阴离子而吸引阳离子;膜 表面负电荷密度越高,越有利于截留硫酸盐,而不利 于钙盐和镁盐的截留。NF6 膜的负电荷密度在 6 种 膜中较低,但其对硫酸盐的截留率高于 98%,这表 明膜表面负电荷密度的增大对于硫酸盐的截留性能 提升存在边际效应,当膜表面 Zeta 电位低于-20 mV (中性条件下),更高的负电荷密度并不会对硫酸盐 的截留提供更大的帮助。同时,恰恰由于 NF6 膜表 面较低的负电荷密度,使其对于 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 的截 留率高于 NF1、NF2、NF5 膜。

其余 5 种全芳香纳滤膜的膜表面 Zeta 电位均 低于-25 mV,膜孔径大小对于无机盐的截留占主导 地位。NF3、NF4 膜拥有较小截留的相对分子质量 与膜孔半径,表现出较高的脱盐性能(对 5 种无机 盐的截留率均在 97%以上)。NF1 膜与 NF2 膜的膜 孔半径相近,但由图 8(c)可知,NF1 膜膜孔分布曲 线的概率峰更集中,代表其膜孔分布更加均匀,这使 其对无机盐的截留表现比 NF2 更好。NF5 膜的膜 孔径大于同为全芳香纳滤膜的 NF1~NF4 膜,其脱 盐率相较之也略低。

为了综合考量 6 种纳滤膜的透水与截留性能, 以透水系数为横坐标、CaCl<sub>2</sub> 截留率为纵坐标作图, 结果如图 10 所示。NF3 膜在透水-截留平衡方面表 现最佳,能够同时实现高透水性与高 CaCl<sub>2</sub> 截留,因 此在处理北方部分地区高硬度、高硫酸盐原水时具 有一定优势。





Fig. 10 Relationship between Water Permeability and  ${\rm CaCl}_2$ 

Retention Equilibrium of Six Nanofiltration Membranes 2.2.3 模拟原水过滤

天然水体中各种离子与有机物的相互影响, 单盐溶液标准化测试结果可能会与实际净水效果 有所不同,因此本研究进行了模拟原水(有机物与 多种无机离子混合)的过滤试验。为了使模拟原 水中含有一定量的天然有机物,采用了同济大学 三好坞地表水(低硬度天然水体),经0.45 μm 滤 膜过滤后,加入1 mmol/L MgSO<sub>4</sub>和0.8 mmol/L CaCl<sub>2</sub>。配制好的模拟原水在钙镁硬度、硫酸盐等 指标上与北方地区(如郑州)的实际水源水质相 近,模拟原水过滤试验中的进水及纳滤膜出水水 质情况如表3所示。该地区的实际饮用水水质相 关指标如表4所示,为了使当地黄河水源经纳滤 处理后与南水北调工程的供水水质一致,经计算 纳滤膜对关键水质指标的截留率应达到表4中的 水平。

**表 3** 模拟原水过滤试验的进水及出水水质 Tab. 3 Quality of Simulated Raw Water and Finished Water in Filtration Tests

	\# .l.	出水					
指怀	进水	NF1	NF2	NF3	NF4	NF5	NF6
电导率/(µS·cm <sup>-1</sup> )	618. 0±36. 7	73.7	23.3	38.6	14. 3	86.0	149.7
$DOC/(mg \cdot L^{-1})$	2.304±0.161	0.520	0.710	0.540	0.630	0.680	0.590
硬度/(以CaCO3 计,mg·L <sup>-1</sup> )	350. 0±17. 6	32.7	6.4	13.6	3.8	34. 5	33.9
$\operatorname{Ca}^{2+}/(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{L}^{-1})$	76.72±5.34	6.82	1.31	2.64	0. 53	7.21	9.96
$\mathrm{Mg}^{2^+}/(\mathrm{mg}\!\cdot\!\mathrm{L}^{-1})$	38.02±2.17	3.75	0.86	1.69	0.60	3.94	2.15
$Na^+/(mg \cdot L^{-1})$	23.41±1.67	4.83	1.65	2.27	1.52	5. 53	21.59
$Cl^{-}/(mg \cdot L^{-1})$	97.91±5.40	11.45	4.94	6.11	3.74	11.39	45.39
$SO_4^{2-}/(mg \cdot L^{-1})$	159. 1±13. 2	11.01	3. 69	5.68	3.18	10. 55	3.71

表4 北方某地区实际水质情况及纳滤处理要求

Tab. 4	Water Quality and Nanofiltration Treatment	
	Requirements in North Region	

requirements in North region						
检测指标	黄河水 出厂水	南水北调 出厂水	截留率 要求			
pH 值	7.99	8.02	/			
氯化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	95.90	8.85	90.8%			
硫酸盐/(mg·L <sup>-1</sup> )	161.4	30.2	81.3%			
溶解性总固体/(mg·L <sup>-1</sup> )	599.0	169.5	/			
总硬度(以CaCO <sub>3</sub> 计,mg·L <sup>-1</sup> )	266.75	133.10	90%			
总碱度/(mg·L <sup>-1</sup> )	157.65	103.65	/			
耗氧量/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.52	1.28	/			
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	<0.43	<0.02	/			

模拟天然水体过滤条件下 6 种纳滤膜的 DOC、 总无机盐和硬度截留率如图 11 所示。6 种膜的 DOC 去除率都在 70%~80%,满足纳滤饮用水处理 的一般需求。NF4 膜拥有最高的总无机盐(以电导 率表示)和硬度截留率,与2.2.2 小节中的试验结果 一致;半芳香族 NF6 膜的总无机盐截留率明显较 低;6 种膜对硬度的去除率为 NF1(98.1%)、NF2 (90.3%)、NF3 (96.1%)、NF4 (99.1%)、NF5 (91.0%)、NF6(90.0%),均满足 90%硬度截留率 的需求。

过滤模拟天然水体时纳滤膜对各种无机离子的



图 11 模拟原水过滤下纳滤膜对 DOC、电导率和 硬度的截留率

Fig. 11 Retention Rates of DOC, Conductivity and Hardness of Nanofiltration Membranes under Simulated Filtered Raw Water

截留率如图 12 所示。6 种纳滤膜的 SO<sup>2-</sup> 截留率为 NF1(97.6%)、NF2(92.9%)、NF3(96.6%)、NF4(97.7%)、NF5(94.0%)、NF6(97.7%),均满足 81.3%硫酸盐截留率的需求;Cl<sup>-</sup>截留率为 NF1(95.1%)、NF2(87.6%)、NF3(93.9%)、NF4(96.0%)、NF5(89.0%)、NF6(52.1%),其中 NF1、NF3和 NF4 膜满足 90.8%氯化物截留率的需求。 全芳香族纳滤膜对阴离子的截留差异较小,主要由 空间位阻效应决定;半芳香族纳滤膜对 SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>、Cl<sup>-</sup>的 截留率差别很大,受到共离子竞争效应影响。由于 更强的道南效应和介电效应,膜对多价共离子的排 斥程度高于单价共离子。因此,当使用表面带负电 荷的纳滤膜过滤天然水体时时,膜对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 截留率远 高于 Cl<sup>-</sup>。纳滤膜对阳离子的截留特性则受到反离 子竞争效应影响,通常 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>截留率高于 Na<sup>+</sup>, 截留率差异取决于膜孔径大小、带电量和天然水的 离子组分<sup>[16-17]</sup>。膜孔径较小、表面负电荷较少以及 水中硫酸盐占比较高均有利于纳滤膜对阳离子的截 留。综上可知,针对北方典型地区高硬度原水的应 用场景,NF1、NF3、NF4 3 种纳滤膜满足截留需求, 其中 NF3 的透水性较高,综合性能最优。



#### 3 结论

本试验对比研究了几种用于处理高硬度原水的 商品纳滤膜,考察了纳滤膜的理化性质与过滤性能, 主要有以下结论。

(1)纳滤膜的透水性受到多种理化性质的影响,膜表面粗糙度高、交联度低、亲水性强有利于提升膜的透水系数。在5种全芳香族纳滤膜中,NF3 膜粗糙度高、交联度较低、亲水性较强,因此透水性 较好。

(2)纳滤膜的脱盐性能主要受膜孔分布和膜 表面 Zeta 电位影响,较小且分布集中的膜孔径有 利于纳滤膜对硬度的去除。6种纳滤膜中,NF3 和 NF4 膜较致密的活性层使得其无机盐截留率 较高。

(3)6种纳滤膜对于天然水体中有机物的截留

率均较高,对硬度和硫酸盐的截留率均在 90% 以上,适用于高硬度原水的处理;其中 NF1、NF3、NF4 膜对氯化物的截留率也在 90% 以上,满足北方典型 地区对纳滤的净水性能需求。

#### 参考文献

- [1] 秦钰涵,魏娜娜,张向楠,等. 2018—2022 年内蒙古自治区 生活饮用水中溶解性固体和总硬度监测结果分析 [J].中国 公共卫生管理,2023,39(6):868-871.
  QIN Y H, WEI N N, ZHANG X N, et al. Analysis of monitoring results of dissolved solids and total hardness in drinking water in Inner Mongolia Autonomous Region from 2018 to 2022 [J]. Chinese Journal of Public Health Management, 2023, 39(6): 868-871.
- [2] 黄飞,陈灿. 2021 年枣庄市城乡生活饮用水中总硬度检测结 果分析 [J].现代食品,2022,28(15):153-155,172.
  HUANG F, CHEN C. Monitoring results and analysis of total hardness for drinking water in Zaozhuang in 2021 [J]. Modern Food, 2022,28(15):153-155,172.
- [3] 田凯,李伟,毕容. 2018—2020年门头沟区农村生活饮用水 总硬度监测结果分析 [J]. 食品安全导刊,2022(22):72-75.

TIAN K, LI W, BI R. Analysis on total hardness of drinking water in Mentougou rural areas from 2018—2020 [J]. China Food Safety Magazine, 2022(22): 72-75.

- [4] 坑斌,孙利文,李宏刚,等. 2015年—2022年北京市怀柔区 生活饮用水中总硬度监测分析 [J].中国卫生检验杂志, 2023,33(14):1771-1773.
  KENG B,SUN L W, LI H G, et al. Monitoring and analysis of total hardness of drinking water in Huairou District of Beijing from 2015 to 2022 [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2023, 33(14):1771-1773.
- [5] 赵莉,周篇篇,刘波,等. 饮用水硬度对口感及人体健康的 影响 [J]. 城镇供水, 2019(5):45-50.
  ZHAO L, ZHOU P P, LIU B, et al. The effect of drinking water hardness on taste and human health [J]. City and Town Water Supply, 2019(5):45-50.
- [6] 康雅,张程炯. 城市供水厂南水北调水源切换工艺适应性研究[J]. 城镇供水,2023(s1):57-63.
   KANG Y, ZHANG C J. Study of the adaptability of south-north water transfer project in urban water supply plants[J]. City and Town Water Supply, 2023(s1):57-63.
- [7] 王志斌,杨宗伟,邢晓林,等. 膜分离技术应用的研究进展
  [J]. 过滤与分离,2008(2):19-23,36.
  WANG Z B, YANG Z W, XING X L, et al. Development and application of membrane separation technology [J]. Journal of Filtration & Separation, 2008(2):19-23, 36.

(下转第73页)

— 64 —

- [4] 傅旭升.上海市地下水管理现状分析与对策[J].中国水利, 2022(11):36-38.
   FU X S. Analysis and countermeasures of groundwater management in Shanghai [J] China Water Conservancy, 2022
- (11): 36-38.
  [5] 张楠,何宏谋,李舒,等. 我国矿井水排放水质标准研究初探[J].中国水利,2019(3): 4-7.
  ZHANG N, HE H M, LI S, et al. Preliminary study on water quality standards for mine water discharge in China [J]. China Water Conservancy, 2019(3): 4-7.
- [6] 吴向东,鄢笑宇,徐珺恺,等. 江西省取水许可及延续取水管 理工作浅析[J]. 中国水利,2019(15):8-11.
  WUXD, YANXY, XUJK, et al. Analysis of water intake permit and continued water intake management in Jiangxi Province [J]. China Water Conservancy, 2019(15): 8-11.
- [7] 李立铮.上海市非常规水源利用现状及发展对策[J].中国水利,2017(11):11-13.
  LI L Z. Current situation and development countermeasures of unconventional water source utilization in Shanghai [J] China Water Conservancy, 2017(11):11-13.
- [8] 刘扬,曹麟,刘家宏,等.我国钢铁行业用水区域模式分析
   [J].中国水利,2014(7):26-28,31.

LIU Y, CAO L, LIU J H, et al. Analysis of regional water use patterns in China's steel industry [J]. China Water Conservancy, 2014 (7): 26–28, 31.

[9] 龚李莉,蔡梅,王元元,等. 新时期水资源保护面临形势及对 策建议——以上海市为例[J].人民长江,2023,54(s1):39-44.

GONG L L, CAI M, WANG Y Y, et al. The situation and countermeasures for water resources protection in the new era: A case study of Shanghai City [J]. People's Yangtze River, 2023, 54(s1): 39-44.

- [10] 尹璐璐. 阜新市水资源可持续利用评价及其预测分析[J]. 黑龙江水利科技,2022,50(12):185-190.
  YIN L L. Evaluation and prediction analysis of sustainable utilization of water resources in Fuxin City [J]. Heilongjiang Water Conservancy Science and Technology, 2022, 50(12): 185-190.
- [11] 靳姗姗,石军孝.陕西省水资源现状评价及未来发展趋势预测[J].陕西水利,2022(11):29-31,38.
  JIN S S, SHI J X. Evaluation of the current situation of water resources in Shaanxi Province and prediction of future development trends [J]. Shaanxi Water Resources, 2022(11):29-31,38.

#### (上接第64页)

- [8] 侯立安,刘晓芳. 纳滤水处理应用研究现状与发展前景
  [J]. 膜科学与技术, 2010, 30(4): 1-7.
  HOU L A, LIU X F. Research progress and development prospects of nanofiltration membrane technology to water treatment [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30 (4): 1-7.
- [9] 张亚峰,安路阳,王宇楠,等.水中硬度去除方法研究进展
  [J].煤炭加工与综合利用,2017(12):54-63.
  ZHANG Y F, AN L Y, WANG Y N, et al. Research progress of hardness removal methods in water [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2017(12): 54-63.
- [10] SALEHI F. Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing [J]. Food Bioprod Process, 2014, 92(2): 161-177.
- [11] ZHANG T, HE Z H, WANG K P, et al. Loose nanofiltration membranes for selective rejection of natural organic matter and mineral salts in drinking water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 120970. DOI: 10.1016/j. memsci. 2022. 120970.
- [12] CHENG X Q, QIN Y, YE Y Y, et al. Finely tailored pore structure of polyamide nanofiltration membranes for highly-efficient

application in water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 127976. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127976.

- [13] XIA J Y, GU J C, XIAO P, et al. Supramolecular fabrication of hyperbranched polyethyleneimine toward nanofiltration membrane for efficient wastewater purification [J]. Susmat, 2021, 1(4): 558-568.
- [14] CHEN Z, LUO J, HANG X, et al. Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 547: 51-63. DOI: 10.1016/j. memsci. 2017. 10.037.
- [15] NYSTROM M, KAIPIA L, LUQUE S. Fouling and retention of nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 98(3): 249-262.
- [16] DÉON S, DUTOURNIÉ P, LIMOUSY L, et al. Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69(3): 225–233.
- [17] EPSZTEIN R, DUCHANOIS R M, RITT C L, et al. Towards single-species selectivity of membranes with subnanometre pores
   [J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(6): 426-436.