

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.04.008

MOFs改性纳滤膜去除饮用水中微量有机物进展

秦源^{1,2}, 于水利^{1,2}, 顾正阳^{1,2}, 李平¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 纳滤是一种可用于去除微量小分子有机污染物的技术,但目前纳滤膜难以同时实现高通量及高有机物去除率,限制了其大规模应用。在纳滤膜中添加金属有机框架复合物(MOFs),通过其大量的纳米孔道及其筛分、吸附和催化降解等作用可以使纳滤膜实现高通量和对有机物的高效去除。分析阐述了近年来国内外基于MOFs改性纳滤膜去除微量小分子有机污染物的研究进展,并分析了MOFs改性纳滤膜存在的问题,以期对改性纳滤膜去除饮用水中微量小分子有机物提供参考。

关键词: 饮用水; 微量有机污染物; 纳滤膜; 金属有机框架复合物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)04-0044-05

Research Progress of the Trace Organic Pollutants Removal from Drinking Water by Modified Nanofiltration Membranes with Metal Organic Frameworks

QIN Yuan^{1,2}, YU Shui-li^{1,2}, GU Zheng-yang^{1,2}, LI Ping¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Nanofiltration (NF) is used for the removal of trace organic pollutants. However, the performance of NF is constrained by the trade-off between removal rate of organic matter and water flux, which limits its large-scale application. With the addition of metal organic frameworks (MOFs), the modified NF membrane is expected to achieve high flux and high removal rate of organic pollutants based on its abundant nanochannels, nanopore screening, adsorption and catalytic degradation. In this work, the research progress of MOFs-modified NF membranes for the removal of trace organic pollutants in recent years was reviewed. Moreover, the existing problems of MOFs-modified NF membrane were analyzed. This study would provide a reference for the usage of modified nanofiltration membranes on removal of trace organic matter in drinking water.

Key words: drinking water; trace organic pollutants; nanofiltration membrane; MOFs

常规饮用水处理工艺可有效去除悬浮物和大分子有机物等,然而,其对微量小分子有机污染物

的去除率很低,如药品和个人护理产品(PPCPs)、内分泌干扰物(EDCs)等。对此,目前很多自来水厂采

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978484)

通信作者: 于水利 E-mail: ysl@tongji.edu.cn

用臭氧-活性炭工艺进行深度处理。尽管臭氧-活性炭工艺对臭味物质、氨氮、微量有机物等有一定的处理效果,但仍存在一些问题。例如,当原水中含有一定浓度的溴离子时,会产生溴酸盐,存在生物安全风险,对耗氧量(COD_{Mn})去除率低等^[1]。而纳滤(NF)技术是一种物理分离过程,无副产物,可以很好地解决上述臭氧-活性炭工艺存在的问题。

纳滤膜是一种纳米级带电微孔分离膜,孔径为 $0.5 \sim 2 \text{ nm}$,截留分子质量 $200 \sim 2\,000 \text{ u}$ 。当前的商品纳滤膜用于去除饮用水中微量有机物时,存在以下问题:一方面,纳滤膜不能保证在较高膜通量的情况下同时高效去除微量有机物,即如果纳滤膜通量较高,那么其对有机物的截留率会降低,反之,如果纳滤膜对有机物的截留率较高,则其通量会较低;另一方面,大部分商品纳滤膜为表面荷负电的聚酰胺纳滤膜,对荷负电有机物去除效果较好,但对中性或荷正电有机物去除率较差^[2]。因此,开发兼具高通量和高有机物去除率的纳滤膜,是目前纳滤膜制备及其在饮用水中应用亟待解决的难题。

在纳滤膜中加入纳米材料,可以提高膜通量、有机物去除率和抗污染性等。其中,金属有机框架复合物(metal organic frameworks, MOFs)是一种由有机配体和金属离子(或金属簇)组成,通过共价键或配位键结合的多孔纳米材料,具有表面积大、易修饰、孔道可调节等优点。由于有机配体的存在,MOFs比其他无机纳米材料拥有更丰富的官能团,且与有机聚合物的相容性更好,故近年来将其作为添加剂对纳滤膜进行改性,受到越来越多的关注。利用MOFs上述特性对纳滤膜进行改性,不仅可以提高其对饮用水中微量小分子有机物的去除效能^[3],而且还可以增大膜通量。为此,就MOFs改性纳滤膜的方法及其对饮用水中微量有机污染物去除效能等的研究进展进行分析总结。

1 基于MOFs改性纳滤膜

1.1 MOFs的分类

MOFs的有机配体和金属组分可分别替换为其他配体和其他金属,因此,MOFs的形态种类众多,化学结构多样。其中基于Zn、Cu、Co、Ni等金属离子的ZIF(Zeolite Imidazolate Framework)系列,以及基于Al、Fe、Cr的MIL(Materials Institute Lavoisier)系列和基于Zr的UiO(University of Oslo)系列具有良好

的水热稳定性,是目前水处理膜改性中应用较多的三类MOFs材料^[4]。

1.2 基于MOFs的纳滤膜改性

MOFs改性纳滤膜主要有三类方法:①在多孔基底表面构筑致密的MOFs层,制备出纯MOFs膜。②将MOFs颗粒与有机物基质混合形成混合基质膜(MMMs)。在此类膜中,MOFs颗粒作为填充物,有机物基质作为连续相^[5]。③MOFs作为聚酰胺层的纳米填料或者将其作为聚酰胺薄膜与支撑层间的中间层制备薄层纳米复合膜(TFN)^[6]。其中,纯MOFs膜机械稳定性好,但制造成本相对较高,制备时容易形成膜缺陷,因此制造大面积且具有良好性能的纯MOFs膜比较困难;MMMs和TFN膜结合了有机材料与无机材料的优点,分离性好,价格低,在水处理中应用更为广泛。

2 MOFs改性纳滤膜的效能

2.1 改性纳滤膜的通量及对有机物的去除效能

将MOFs掺入纳滤膜中,可从以下三方面增强对有机物的截留能力:①提供选择性内部孔道,增加孔径筛分作用。MOFs材料具有纳米微孔结构,微孔尺寸介于水与有机物之间^[6-7],可提高其对微量有机物的去除率。②提高复合膜的亲水性作用。加入亲水性MOFs可抑制纳滤膜与疏水有机物(如EDCs等)之间的相互作用,从而提高纳滤膜对疏水性微量有机物的去除率。③强化复合膜的电荷排斥效应。加入荷电MOFs,可改变膜表面及内部的带电性质,进一步增强其对污染物的静电作用,提高对带电微量有机物的去除率。此外,MOFs的引入可以增加纳滤膜中水分子通道的数量,增大膜表面有效过滤面积以及显著提高膜亲水性,使纳滤膜的纯水通量大大提高^[8]。

Fang等^[9]将MOFs(UiO-66)与聚多巴胺结合到氧化石墨烯膜中,用于抗生素的分离。该纳滤膜纯水通量为 $(31.33 \pm 0.75) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$,对抗生素(如盐酸四环素、土霉素和环丙沙星)的截留率在94%以上。Paseta等^[10]将MOFs(HKUST-1)作为中间层加入到聚酰胺纳滤膜中,提高了纳滤膜的亲水性,增加了膜表面粗糙度,膜纯水通量从 $6.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$ 提高到 $33.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$;同时,该膜对双氯芬酸和萘普生的去除率显著提高(去除率>98%)。类似地,Basu等^[11]将ZIF-8作为中间层加入

聚酰胺纳滤膜中,也显著提高了纳滤膜的分离效能,膜纯水通量从 $2\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$ 提高到 $4\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$,对对乙酰氨基酚的去除率从46%提升到55%。Cheng等^[12]考察了UiO-66改性纳滤膜对阿奇霉素去除效果,结果表明,UiO-66添加量为0.2%时,纳滤膜对阿奇霉素的去除率达到97.6%,并且纯水通量达到 $15.4\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$ 。Dai等^[13]将MOFs(MIL-101)掺入聚酰胺选择层中,结果表明MIL-101提高了膜表面亲水性,减小了纳滤膜与EDCs的疏水相互作用,从而有效提高了EDCs去除效率,当MIL-101添加量为0.20%(质量体积比)时,纳滤膜对羟苯甲酯、羟苯丙酯、羟苯卞酯和双酚A的去除率(47.4%、45.9%、51.1%和79.8%)显著高于未添加MOFs的聚酰胺纳滤膜(27.7%、25.2%、31.3%和64.9%);同时,MIL-101的加入使得水分子通道增多,经过MIL-101改性的纳滤膜通量可达 $(39.5\pm 3.2)\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$,是对照膜的2.3倍。

对MOFs进行功能化修饰,可以定向提升纳滤膜性能。Guo等^[14]将UiO-66-NH₂作为中间层开发了一种复合膜,研究表明,UiO-66-NH₂可以增强膜的亲水性和空间位阻效应,使得膜纯水通量提高近一倍,四环素去除率从99.04%提高到99.68%。Cheng等^[12]用TiCl₄对UiO-66进行修饰,增大了UiO-66的比表面积和孔隙率,改性后的UiO-66(Ti)杂化纳滤膜的纯水通量从 $15.2\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$ 提高到 $17\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 10^5\text{ Pa})$;不过,与未改性UiO-66相比,杂化纳滤膜对阿奇霉素的去除率保持不变($\leq 98\%$)。Wu等^[15]制备了以纯UiO-66为选择层的中空纤维纳滤膜,该膜在500 kPa压力下对对硝基苯酚的去除率为78.1%,通量为 $1.3\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;用有机连接剂(邻苯二甲酸/二甲基甲酰胺)对UiO-66进行修饰后,纳滤膜的缺陷减少,筛分作用增强,因此,对对硝基苯酚的去除率提高到95%。Dai等^[2]用乙二胺(ED)对MIL-101(Cr)进行修饰,使MIL-101(Cr)通道内的正电荷增加,从而增加了纳滤膜对正电性微量有机物的道南排斥效应,对三种荷正电药物(如特布他林、阿替洛尔和氟西汀)的去除率分别为82.7%、90.1%和92.7%,相对没改性的MIL-101杂化纳滤膜(去除率分别为70.8%、79.1%和87.3%)均有一定程度的提高;同时,改性后的纳滤膜表面仍保持较强的负电性,对三种荷负电药物(如酮洛芬、双氯芬酸、苯扎贝特)的去除率均在90%以上。

总之,针对所去除的有机物特性,选择合适粒径及内部孔道尺寸的MOFs,利用好MOFs的亲水性和荷电性,并且有目的地进行修饰(或提高亲水性能,或增强与污染物的静电作用,或增强与膜材料的相容性),可以有效提升纳滤膜的性能。与未改性的纳滤膜相比,不同种类MOFs改性的纳滤膜通量均明显提高,增幅可达1~3倍,同时其对微量有机物的去除率均有所提升,最高可达20%。然而,MOFs改性纳滤膜制备过程复杂,尤其是MOFs在溶剂中分散不均及团聚等现象会导致制备的纳滤膜存在缺陷,使改性纳滤膜的性能降低。

2.2 MOFs改性纳滤膜吸附去除有机物效能

MOFs材料比表面积大、孔隙率高,因此具有高吸附性能。纳滤膜中加入MOFs,可以使其增加多种吸附作用,如静电、氢键和 $\pi-\pi$ 作用等,提高其比表面积和吸附容量,从而有效去除微量有机物。

Wu等^[16]将MIL-100分散在聚丙烯腈(PAN)基质膜中,以聚多巴胺为选择层制备了MIL-100/PAN复合膜,由于MIL-100对黄曲霉素的静电吸引、氢键和 $\pi-\pi$ 作用,该膜对黄曲霉素的去除率达到74.96%,而未添加MIL-100的膜对其去除率仅为20%;此外,将带负电荷的海藻酸醛接枝到改性膜上,可以增强膜的静电吸引能力,黄曲霉素去除率进一步提高到76.4%。Wu等^[17]制备了以纯ZIF-8为选择层的复合膜,由于ZIF-8与酸性药物之间的氢键和 $\pi-\pi$ 作用,使该膜对布洛芬、酮洛芬和乙酰水杨酸的饱和容量分别达到0.051、0.039和0.045 mg/g,表现出优异的吸附能力。吸附与有机物的官能团有很强的关联性,通常含苯环的有机物(如黄曲霉素与酸性药物)更容易与MOFs改性膜之间形成 $\pi-\pi$ 作用等而被吸附去除。

将MOFs的吸附功能与纳滤膜的分离功能相结合,可以显著增强纳滤膜对水中微量有机物的分离效能。然而,随着时间推移,吸附在膜表面的污染物会形成污垢,导致膜通量降低,因此,具有吸附性能的纳滤膜需要相对更频繁的清洗。另一方面,增加MOFs吸附功能的纳滤膜具备“去除有机物,保留矿物质”的效能。王章慧等^[18]研究表明,吸附型的纳滤膜通过膜中吸附活性基团与微污染物之间的非共价相互作用,可实现水中微污染物的快速去除和有益矿物质的保留。但目前关于基于MOFs吸附的纳滤膜的研究主要集中在微量有机物的去除效

果上,缺乏对矿物质保留效果的关注。

2.3 MOFs改性纳滤膜催化降解有机物效能

部分MOFs具有光催化特性,如Fe基、Zr基、Cu基和Co基MOFs等^[3]在紫外或自然光辐照下,具有特殊的配体-金属电荷转移特性,可实现纳滤膜对有机物的催化降解。Fe基MOFs是应用最多的一类光催化MOFs。Gao等^[19]将NH₂-MIL-88B(NM88B)与聚丙烯酸(PAA)结合,添加到氧化石墨烯(GO)片层中,制备了一种杂化膜用于染料去除,NM88B使得膜通量提高到68.21 L/(m²·h·10⁵ Pa),是GO膜的15倍,同时,在NM88B吸附和光催化的协同作用下,该膜40 min内对亚甲基蓝的去除率达到98.79%。MOFs/GO膜在染料去除上取得良好效果之后,研究人员逐渐开始将其应用到微量有机物的处理中,Xie等^[20]将铁基MOFs材料M88A嵌入到GO纳米片中,制备了M88A/GO光催化膜,其中M88A可以增加膜层中的二维纳米通道,提高膜表面的亲水性,使膜通量从9.4 L/(m²·h·10⁵ Pa)提高到27.7 L/(m²·h·10⁵ Pa),同时,M88A使膜具有光芬顿催化活性,在光-芬顿过程中,膜性能进一步增强,对双酚A的去除率从92.66%提高到97.57%。

可见,添加此类MOFs可以扩大GO膜狭窄的层间距,提升膜通量达3倍及以上,并且改性纳滤膜可有效分离微量有机物并降解膜表面有机物,具有自清洁的潜能。然而,紫外光照射可能会使聚合物膜老化,减少膜使用寿命,开发可见光催化纳滤膜有望解决上述问题。此外,该类膜催化降解有机物的机理复杂,产物难以辨析,有待深入研究。

3 基于MOFs改性纳滤膜存在的问题

尽管MOFs改性纳滤膜在提高膜通量与有机物去除性能上具有诸多优势,但其在制备及应用中仍然存在一些问题:①MOFs材料通常需要高温高压的溶剂热反应条件,合成工艺复杂且制备成本较高,故开发制备工艺简单、成本低廉的新型MOFs制备技术是今后的重要课题。②尽管MOFs的种类众多,但只有少数具有良好水稳定性的MOFs适用于纳滤膜改性,使其在膜改性领域的应用受到一定限制。③MOFs中的无机组分与聚合物之间的相容性不强,会使MOFs在纳滤膜基质中发生团聚,导致纳滤膜产生缺陷,降低膜选择性。④许多MOFs由有毒金属(如Cd、Cr、Ag、Co)或有害有机配体(如吡啶

啉、4,4'-联吡啶)组成,一旦释放到环境中,会产生二次污染,因此,选择安全稳定的MOFs,并测试其长期浸出性能是必要的。⑤MOFs的吸附特性在一定程度上提高了纳滤膜对微量有机物的去除效能,但同时也增加了纳滤膜污染风险。⑥具有较多活性位点的MOFs的催化特性虽然增强了纳滤膜的催化降解能力,但其反应产物是否会产生二次污染目前仍不清楚。因此,应用中应根据原水水质及具体水处理要求确定合适的纳滤膜改性方法。

4 结论

① 多孔的MOFs材料为纳滤膜提供了丰富的纳米孔道,提升了纳滤膜的水通量;与此同时,MOFs的孔道筛分作用提高了纳滤膜对水中微量有机物的去除率。

② 由于MOFs具有良好的吸附性能,故在纳滤膜中引入MOFs,能使纳滤膜对有机物的去除效能显著提高,适于饮用水中微量(ng/L~μg/L)小分子有机物的去除。

③ 将具有光催化功能的MOFs(如铁基MOFs)引入纳滤膜,可使纳滤膜兼具高通量、高去除率和催化降解功能,然而,其催化机理及产物尚不明确,应进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 于水利. 基于纳滤膜分离的健康饮用水处理工艺[J]. 给水排水, 2019, 45(4): 12-14, 23.
YU Shuli. A healthy drinking water treatment process based nanofiltration membrane separation [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45(4): 12-14, 23 (in Chinese).
- [2] DAI R, WANG X, TANG C Y, *et al.* Dually charged MOF-based thin-film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced removal of charged pharmaceutically active compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7619-7628.
- [3] ROJAS S, HORCAJADA P. Metal-organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16): 8378-8415.
- [4] 葛亮, 伍斌, 王鑫, 等. MOFs分离膜在水系分离中的应用[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 3748-3763.
GE Liang, WU Bin, WANG Xin, *et al.* Application in water system separation of MOFs separation membranes [J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 3748-3763 (in

- Chinese).
- [5] 周胜,侯倩倩,魏嫣莹,等. 金属有机骨架膜的制备与应用进展[J]. 化工进展,2019, 38(1): 467-484.
ZHOU Sheng, HOU Qianqian, WEI Yanying, *et al.* Recent progress on the preparation and applications of metal organic framework membranes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 467-484(in Chinese).
- [6] GU Z Y, YU S L, ZHU J Y, *et al.* Incorporation of lysine-modified UiO-66 for the construction of thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with enhanced water flux and salt selectivity [J]. Desalination, 2020, 493: 114661.
- [7] LIU Y L, WANG X M, YANG H W, *et al.* Preparation of nanofiltration membranes for high rejection of organic micropollutants and low rejection of divalent cations [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 152-160.
- [8] YANG Z, SUN P, LI X, *et al.* A critical review on thin-film nanocomposite membranes with interlayered structure: mechanisms, recent developments, and environmental applications [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 15563-15583.
- [9] FANG S, ZHANG P, GONG J, *et al.* Construction of highly water-stable metal-organic framework UiO-66 thin-film composite membrane for dyes and antibiotics separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123400.
- [10] PASETA L, ANTORÁN D, CORONAS J, *et al.* Polyamide/MOF bilayered thin film composite membranes for the removal of pharmaceutical compounds from water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(10): 4222-4230.
- [11] BASU S, BALAKRISHNAN M. Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 118-125.
- [12] CHENG X Q, JIANG X, ZHANG Y Q, *et al.* Building additional passageways in polyamide membranes with hydrostable metal organic frameworks to recycle and remove organic solutes from various solvents [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38877-38886.
- [13] DAI R, GUO H, TANG C Y, *et al.* Hydrophilic selective nanochannels created by metal organic frameworks in nanofiltration membranes enhance rejection of hydrophobic endocrine-disrupting compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(23): 13776-13783.
- [14] GUO J L, HUANG M H, GAO P, *et al.* Simultaneous robust removal of tetracycline and tetracycline resistance genes by a novel UiO/TPU/PSF forward osmosis membrane [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125604.
- [15] WU F C, WANG Y L, ZHANG X F. Flow synthesis of a novel zirconium-based UiO-66 nanofiltration membrane and its performance in the removal of *p*-nitrophenol from water [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2020, 14(4): 651-660.
- [16] WU Q, FAN J X, CHEN X R, *et al.* Sandwich structured membrane adsorber with metal organic frameworks for aflatoxin B1 removal [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 246: 116907.
- [17] WU M, YE H L, ZHAO F Q, *et al.* High-quality metal-organic framework ZIF-8 membrane supported on electrodeposited ZnO/2-methylimidazole nanocomposite: efficient adsorbent for the enrichment of acidic drugs [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 39778.
- [18] 王章慧,方传杰,程梁,等. 用于水中微污染物脱除的吸附型分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(1): 123-133.
WANG Zhanghui, FANG Chuanjie, CHENG Liang, *et al.* Adsorptive separation membrane: from basic research to practical application [J]. Membrane Science and Technology, 2021, 41(1): 123-133(in Chinese).
- [19] GAO Y, YAN S, HE Y, *et al.* A photo-Fenton self-cleaning membrane based on NH₂-MIL-88B (Fe) and graphene oxide to improve dye removal performance [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 626: 119192.
- [20] XIE A T, CUI J Y, YANG J, *et al.* Graphene oxide/Fe(III)-based metal-organic framework membrane for enhanced water purification based on synergistic separation and photo-Fenton processes [J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2020, 264: 118548.

作者简介:秦源(1997-),女,四川广安人,硕士研究生,研究方向为水的膜分离技术与理论。

E-mail: 1932855@tongji.edu.cn

收稿日期:2021-05-29

修回日期:2021-06-15

(编辑:丁彩娟)