

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.04.011

电活性碳纳米管膜水质净化原理与应用研究进展

李 若¹, 尤世界², 刘艳彪^{1,3}

(1. 东华大学环境科学与工程学院 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620; 2. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 201620)

摘 要: 开发高效、绿色、低能耗的水质净化原理与技术是实现水处理提质增效的重要方向。近年来,电化学法和膜分离法作为污染物化学转化和物理分离的典型工艺受到广泛关注。电活性膜净水技术借助电化学反应和膜分离的耦合协同作用实现污染物的高效短流程去除,具有传质效率高、能耗低、缓解膜污染、工艺紧凑、适应性强等优势,在分散式水处理中展现出巨大的应用潜力。围绕电活性碳纳米管(Electroactive Carbon Nanotube, E-CNT)膜的水质净化原理和应用,以典型的CNT及其复合材料体系为例,对E-CNT膜构筑原理、方法及其在水质净化领域中的应用研究进展进行了综述,重点介绍E-CNT膜在水中重金属去除、抗污染膜构筑、脱盐及耦合处理技术领域研究现状,并对该技术的局限性和未来发展趋势进行评述和展望。

关键词: 电活性碳纳米管膜; 膜分离; 电化学; 水质净化; 研究进展

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)04-0063-08

Advances on Principles and Applications of Electroactive Carbon Nanotube Membrane toward Water Purification

LI Ru¹, YOU Shi-jie², LIU Yan-biao^{1,3}

(1. Textile Pollution Controlling Engineering Center of Ministry of Environmental Protection, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 201620, China)

Abstract: Realizing performance enhancement of water treatment creates an urgent demand for developing high-efficiency, sustainable and energy-effective manners toward water purification. Recently, pollutants removal by integrating electrochemistry and membrane separation have received growing interests. In this context, electroactive membrane combines the advantages of electrochemistry and membrane filtration in relevance to pollutants removal, which shows great potential of application for decentralized water purification with the advantages of efficient mass transfer, low energy consumption, less membrane fouling, compact design as well as high flexibility. This review article focused on the water purification mechanism and application of electroactive carbon nanotube (E-CNT) membrane. The methods for fabricating E-CNT and functional hybrid composite materials were reviewed, followed by

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170068); 国家自然科学基金区域联合创新重点项目(U21A20161)

通信作者: 刘艳彪 E-mail: yanbiaoliu@dhru.edu.cn; 尤世界 E-mail: sjyou@hit.edu.cn

underlining the application of E-CNT for decontamination of heavy metal ions, construction of anti-fouling membranes, desalination and coupled processes. The technical limitation and perspectives were highlighted and discussed as well.

Key words: electroactive carbon nanotube membrane; membrane filtration; electrochemistry; water purification; research advances

1 研究背景

现阶段环境工程领域的重要研究方向之一是发展高效的水质净化原理与技术,这既是实现水处理提质增效的重要方向,也是实现“碳中和”目标的重要途径。水体中的有机污染物主要通过两种方式实现去除,第一种以物理分离为主,可实现污染物和水体的分离,如吸附和膜过滤法;第二种以化学或生物转化为主,可以实现污染物的降解,如高级氧化法和活性污泥法。两种方式各有优点,但也存在一定的局限性。例如,高级氧化法虽然具有氧化能力强和矿化效率高的优势,但往往面临能耗高和传质慢等问题;膜分离法基于组分尺寸或电荷等差异实现污染物的选择性截留,适用范围广、能耗低,但聚合物表面有限的活性位点可能导致“穿透”,需要物理或化学方法清洗和再生,增加了运行和维护的复杂性和成本。此外,由膜污染和浓差极化导致的膜通量和截留率下降、使用寿命缩短等问题也限制了传统膜分离技术的推广和应用。

近年来,能够同时实现分离和转化的活性膜(Reactive Membrane)受到广泛关注。与传统被动式膜过滤不同,活性膜可通过在膜材料内部或表面负载功能型纳米材料^[1-3](如银纳米颗粒、碳纳米材料、沸石、金属有机骨架化合物、活性酶、 TiO_2 纳米晶体和零价铁等)或直接采用刺激响应型(如光、电、pH值和温度)的多孔材料(如 Ti_4O_7),来实现水中有机污染物的去除和微生物的灭活,同时还可有效缓解膜污染。特别是在纳米科技飞速发展的背景下,通过精确调控功能材料的尺寸、形貌和组成有望大幅提升活性膜的性能。

碳基膜材料具有较大的比表面积和良好的导电性,有望实现对污染物的过滤分离和电化学氧化同步去除。然而,常见的碳材料(如多孔玻碳和碳毡)化学稳定性较差,在阳极极化条件(如 $>1.5\text{ V vs. SHE}$)下极易发生电极腐蚀而发生结构破坏,工程应用受到限制。碳纳米管(Carbon Nanotube,

CNT)是纳米碳材料的一种,具有大比表面积、高长径比、高机械稳定性、高热稳定性和高导电性等独特性质,有望解决这一难题^[4-6]。尤其是CNT粉体还可通过真空抽滤等方法制成结构稳定的三维多孔自支撑导电滤膜,可充分结合膜过滤和电化学反应的优势,为解决水质净化和光电化学等领域的难题提供了新的思路和方法。例如,在三维CNT滤膜上施加偏压($<1.2\text{ V vs. SHE}$)可实现从传统CNT滤膜(仅能完成污染物的吸附)到CNT电活性膜的转变,进而实现污染物吸附和原位电化学降解。

因此,这种基于CNT的电化学膜滤技术被认为是一种极具发展潜力的水处理技术^[7],其优势主要体现在以下几个方面:①CNT电化学膜滤有助于解决由水体中天然有机质吸附、生物膜形成或胶体颗粒沉积等导致的膜污染问题。目前普遍采用的聚合物膜材料需要定期清洗和再生以维持一定的水通量,相比之下电化学膜滤可以将截留的有机污染物原位电化学氧化降解或将微生物原位灭活实现电极的“自清洁”。②电化学膜滤以穿透式运行为主,污染物在与电极反应时具有更快的传质速率,比传统非过滤式反应体系高出6倍以上^[8],突破了电化学反应的传质限制。③CNT特殊的结构和性质为发展以膜过滤和电化学反应为核心的多样化反应体系提供了新的原理和方法^[6],如难降解有机物氧化、重金属脱毒、耦合高级氧化反应、海水淡化和资源回收等,为发展新型的水处理技术提供了新的机遇和可能。

笔者围绕电活性碳纳米管(Electroactive Carbon Nanotube, E-CNT)膜的水质净化原理和应用,以典型的CNT及其复合材料体系为例,对E-CNT膜构筑原理、方法及其在水质净化领域中的应用研究进展进行了综述,并对该技术的局限性和未来发展趋势进行了评述和展望。

2 电活性碳纳米管膜的构筑原理与方法

构筑具有特定功能的E-CNT膜至关重要,通常

由 CNT 和膜基底通过物理或化学等手段制备而成, 这些方法主要包括共混成膜法、表面负载法、真空抽滤法、化学交联法、化学气相沉积法等。

2.1 共混成膜法

共混成膜法, 亦称相转化法, 具有耗能低、无二次污染、简便易行等优势, 通过在聚合物铸膜液中混入 CNT 粉末或分散液可使其沉积在聚合物膜表面或掺杂在聚合物膜内部。Yuan 等^[9]利用共混方法制备了多壁 CNT-氧化石墨烯(Graphene Oxide, 简称 GO)复合膜。酸化处理的 CNT 表面产生了大量的含氧官能团, 改善了膜材料的亲水性, 能够促进相分离过程中非溶剂相与溶剂相间的相互作用。通过将酸化 CNT 与 GO 混合粉体混入聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, 简称 PVDF)铸膜液中, PVDF/CNT/GO 膜的电导率可达到 2.5×10^{-4} S/cm, 远高于 PVDF 膜。在以牛血清蛋白为污染物的性能测试中, 随着膜表面垢层的增厚, 水通量和电导率也随之下降, 说明利用电导率这一指标可定性监测膜污染程度的变化, 以此来判断执行反冲洗的最佳时间和频率。

Liu 等^[10]在膜基底的选择上进行了改进, 将 CNT-PVDF 铸膜液均匀刮覆在不锈钢网上。相较于普通的无纺布基底, 不锈钢网的引入显著增强了电场的抗污染效能, 也为膜材料提供了稳固的支撑和导电载体。共混制膜的方法虽简单易行, 但制备过程中 CNT 及其他纳米颗粒与基膜间的分散度不均匀, 易导致膜通量和导电性不稳定, 且膜面易出现孔洞和漏点。此外, CNT 粉体被铸膜液包裹后也会显著减弱膜材料的导电性。而其他因素如环境温度、湿度、铸膜液配比和反应时间等均会影响最终的成膜效果。因此, 如何妥善解决这些弊端以保证膜材料的稳定性和可重复性将是一项重要研究课题。

2.2 表面负载法

表面负载法可以有效解决共混法中 CNT 颗粒分布不均匀的问题。Wang 等^[11]报道了一种双层 CNT-PVDF 膜制备工艺, 在 PVDF 铸膜液尚未凝结时覆盖薄层 CNT 是该方法的关键。利用 CNT 薄层的自身重力作用浸入铸膜液中, 最终可制得结构紧密、平整的复合膜材料。该复合材料结合了 PVDF 膜机械强度高、耐受性好和 CNT 高导电性、高稳定性的优势, 具有比原膜更高的电导率(10^5 S/cm)和

水通量(提高 10%)。此外, Zhang 等^[12]将 CNT 和炭黑的分散液沉积在商业化正渗透(Forward Osmosis, FO)膜表面, 利用 CNT 自身的生物毒性与电场的电致灭活效应有效缓解了 FO 膜的污染程度, 炭黑的加入也增强了复合膜材料的导电性与稳定性。这种电场辅助的抗膜污染 FO 膜比商业化 FO 膜的运行成本和平均成本分别降低了 0.8~1.9 和 1.3~3.1 美元/ m^3 , 对实际污水的净化能力提高了 45.6%。

在基底上喷涂 CNT 薄层也是一种可行的表面负载方式。Li 等^[13]通过同轴电喷射技术将多壁 CNT 分散液和聚丙烯腈溶液喷射在铝、硅和纤维膜等基材上, CNT 在电场作用下被静电沉积在基底表面并垂直排列, 制成的膜材料可应用于脱盐和气体分离。为进一步改善负载效果, Jung 等^[14]将 CNT 分散液通过气刷喷涂技术沉积在反渗透(Reverse Osmosis, RO)膜表面, 再使用聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)悬浮液二次喷涂固定 CNT 层。在辅助电场作用下, 膜表面固液微界面 pH 值的微小变化即可增强导电膜对硼离子的排斥作用。这种电喷涂表面负载法可实现 CNT 在各种导电、半导体甚至绝缘衬底上成膜, 展现出广阔的应用前景。

2.3 真空抽滤法

真空抽滤法是一种简单易行的 CNT 膜制备方法, 该方法直接将 CNT 分散液从真空过滤装置中转移到基底膜上。Vecitis 等^[6]利用该方法制得的电活性 CNT 膜实现了病毒和细菌的电致灭活, 明确了 CNT 表面官能团对灭活性能有重要影响, 提出了 CNT 对细菌和病毒的电致灭活机制。Yang 等^[15]利用真空抽滤法制得 CNT 膜, 实现了四环素等新型污染物的电化学氧化降解, 发现了阴极材料对电氧化性能的影响显著。真空抽滤法还可将 CNT 负载到多种载体上。例如, Wang 等^[16]利用真空抽滤技术将酸化 CNT 直接负载于陶瓷膜内部制成复合膜, 可在电场作用下将氯离子(Cl^-)氧化为氯自由基(Cl^\cdot)和游离氯(HClO 和 ClO^-), 快速去除附着于膜面上的有机污垢。

2.4 化学交联法

物理法虽然操作简便, 但由于缺少化学键合作用, 在实际应用中仍可能存在稳定性和可控性差的问题。化学交联法是一种具有实用性的 CNT 膜制备方法, 高分子链之间以共价键形式交联成网状结构。与物理法不同, 在发生交联反应时, CNT 表面

基团与膜材料间发生化学键合作用,因而比单纯的表面物理作用具有更强的结合力。Yang等^[17]利用化学交联法将CNT和聚二甲基硅氧烷制备成膜,将二者混合溶液均匀涂覆在玻璃板上,在80℃条件下诱导化学交联反应。CNT可有效弥补聚二甲基硅氧烷导电性差的缺陷,使其在电场作用下表现出良好的气液分离性能;反过来,电场也可诱导有机污染物分子沿CNT管道定向扩散并吸附在CNT表面,从而提升回收效率。为进一步改善CNT层和基底间的交联效果,Yeung等^[18]制备了一种CNT-PVA复合超滤膜,先将酸化CNT粉末与PVA分散溶液沉积在聚砜超滤膜上,在盐酸与戊二醛的共同作用下诱导化学交联反应,使CNT的分散效果得到极大改善,负载层与膜基底之间的结合也更为牢固。

2.5 化学气相沉积法

利用化学气相沉积法可在催化剂作用下实现CNT在膜基底上的原位生长。该方法主要是利用气相目标单体或混合体在基底表面发生化学反应而生成致密的CNT薄层。其原理来源于CNT和聚合物之间介电常数的差异,当在CNT上施加电场时会引起二者偶极矩的变化,这种强偶极矩使CNT垂直于电极表面排列并沿电场方向生长,由此可制备出垂直于膜表面的CNT阵列层和平行于基底排列的CNT层。Peng等^[19]针对电场辅助的化学气相沉积法调控CNT生长的机理进行了探究,发现在定向气流存在时,由基底材料附近的温差引起的浮力可将催化剂颗粒或CNT从基材提升到层流中诱导CNT定向生长。Si等^[20]利用化学气相沉积法制备了柔性超疏水的CNT-不锈钢复合膜,并应用于膜蒸馏(Membrane Distillation, MD)脱盐。通过将不锈钢网基底浸泡于水中达到破坏钝化层的目的,再借助氢气激发表面金属,使CNT原位生长在不锈钢网内部,无需外加催化剂就形成了牢固的CNT膜。CNT的超疏水特性使得膜的接触角从122°增加到171°,有效抑制了水蒸气在CNT孔隙内的渗透与润湿,从而在MD过程中提高了蒸汽在膜孔道内的传输速率;而通过在CNT-不锈钢网上施加反向电场,可借助电场排斥作用抑制荷负电污染物向膜表面的扩散沉积,进一步缓解了膜污染。电场对E-CNT膜的调控原理和作用^[21]见图1,其中,m-CNT指混合金属CNT,s-CNT指半导体CNT。

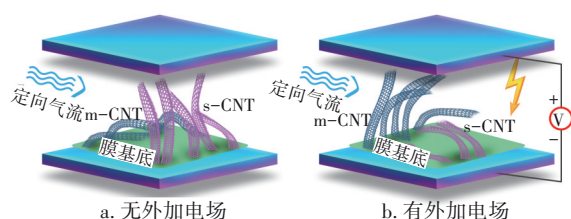


图1 电场对E-CNT膜的调控原理和作用

Fig.1 Regulation of electric field on the E-CNT membrane

3 电活性碳纳米管膜水质净化原理与应用

E-CNT膜将膜过滤分离和电化学反应集成在一个反应体系内,在辅助电场作用下可诱发多种电动现象(如电泳、介电泳、电渗、电润湿、电迁移和电吸附/脱附等),有望极大地强化水处理效能。二者的协同效应主要体现在:①膜过滤有效提升了电化学反应的传质速率;②电化学反应原位降解污染物,有效缓解了膜污染。以CNT及其复合材料体系为例,对E-CNT膜在环境领域中的应用(对水中重金属离子去除、抗污染膜构筑、脱盐及耦合技术的开发等方面进行介绍。

3.1 对重金属离子的去除

水中的重金属离子对水生生物和人体健康具有毒性作用。研究表明,重金属离子的理化性质与其赋存形态密切相关。例如,砷(As)在水中主要以三价和五价的形式存在,其中As(Ⅲ)毒性比As(V)高60倍,前者呈电中性,而后者荷负电。如何借助辅助电场和膜分离的协同优势同时实现重金属离子的脱毒和去除是重要的研究课题。基于此,Liu等^[22]利用纳米TiO₂颗粒修饰CNT制成复合膜,对As(Ⅲ)和As(V)的吸附动力均随电势的增加而增加。纳米TiO₂颗粒为As的有效去除提供了活性位点,CNT为TiO₂提供了良好的载体,同时也有助于电子在膜内的高效传输。借助二者的协同作用,还可将As(Ⅲ)氧化为As(V),同步降低了As(Ⅲ)的生物毒性。受此工作启发,Liu等^[23]设计了一种由一维钛酸盐纳米线改性的CNT复合分离膜,在辅助电场作用下,可将高毒性、电中性的Sb(Ⅲ)氧化为低毒性、荷负电Sb(V),再利用钛酸盐对Sb的高亲和性特点实现Sb(V)的同步吸附去除。在这一体系中,辅助电场发挥了双重作用:①将高毒性Sb(Ⅲ)氧化为低毒性Sb(V),实现Sb的脱毒;②将电中性Sb(Ⅲ)转化为荷负电Sb(V)后,可利用电场的静电吸附作用力,加速Sb(V)离子向荷正电复合膜表面

的电迁移速率。采用连续流操作模式,可有效改善 Sb 的对流传质, Sb(Ⅲ) 的去除动力学较传统序批式反应器提高了 3 倍以上。类似的“氧化-吸附”思想和原理也可用于 Cr(Ⅵ) 等污染物的“还原-吸附”。例如, Duan 等^[24]采用化学交联手段制得了 CNT-PVA 复合超滤膜阴极,进一步借助辅助电场诱导的还原反应首先实现高毒性 Cr(Ⅵ) 还原为低毒性 Cr(Ⅲ),后者在阴极与水电解生成的 OH^- 反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀析出,从而达到去除 Cr(Ⅵ) 的目的。该方法与传统的还原-凝结法相比成本略高,但整个过程无二次污染,无需对水样进行预处理,具备工程应用的可行性。

3.2 抗膜污染性能

膜污染是膜分离技术的重要限制因素,开发抗污染膜被认为是缓解膜污染的有效途径。外加辅助电场由于提高了膜表面电荷密度、拓展了膜水双电层厚度而使静电排斥力增强,同时,膜表面原位产生的 H_2 和 O_2 等微气泡有效抑制了污染物在膜面的附着,通过改变膜水界面微区 pH 值,或直接/间接氧化手段来原位降解污染物都能够实现膜的自清洁。此外,电场诱导产生的电动现象也会对膜的理化性质和抗污染效能产生显著影响。因此,利用辅助电场强化膜抗污染能力是当前国内外研究的热点方向。

Mao 等^[25]以纳米氧化铝为烧结助剂,通过浸渍涂覆的方式制备了 CNT 阴极膜。在以腐殖酸为特征污染物的测试中发现,阴极表面的静电斥力减少了污染物在膜表面的附着,高电势会激发强静电斥力排斥污染物^[26]。由于水中有机污染物大多荷负电,将 CNT 膜作为阴极可有效缓解膜表面的大部分有机污染。此外,还可以借助阳极 CNT 膜的氧化作用实现有机物的降解进而达到缓解膜污染的目的。值得注意的是,阳极 CNT 膜析氧电位较低,在高电势下极易发生析氧副反应,降低电流效率。因此,提升阳极析氧电位是解决这一问题的有效手段。Liu 等^[27]利用铋/锑掺杂的 SnO_2 对 CNT 滤膜进行修饰,将 CNT 的析氧电位从 1.47 V vs. SHE 提高到 2.05 V vs. SHE,实现了在较高电位下氧化有机污染物,进而提高电流效率的目的。

E-CNT 膜还可增强抗生物污染性能。Ronen 等^[28]发现, CNT-PVA 膜可在微电场作用下于膜表面原位生成 H_2O_2 ,降低细胞活性并促使病菌从膜表

面脱落分离。Liu 等^[22]开发的电过滤系统利用 PTFE 负载的 CNT 膜在电场作用下实现了典型细菌和病毒的有效灭活。在电过滤过程中,病毒被 CNT 吸附并灭活,细菌由于尺寸较大而大部分被筛分截留,沉积在膜表面的少量菌体也在电化学作用下失活,灭活速率随电解时间和外加电势的增加而加快。可能的机理主要是病原体直接接触膜表面被电氧化和阳极膜表面生成强氧化剂介导的间接氧化。

E-CNT 膜抗污染原理见图 2。

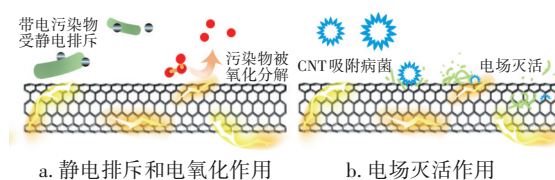


图 2 E-CNT 膜抗污染原理示意

Fig.2 Schematic diagram of E-CNT membrane for mitigation of membrane fouling

3.3 脱盐

E-CNT 膜还有望成为一种低成本的海水脱盐技术。Rikhtehgaran 等^[29]使用分子动力学模拟研究了电场强度对 CNT-石墨烯复合膜脱盐效率的影响,发现电场可加速离子传输的动力学过程,同时强化 Na^+ 和 Cl^- 的分离效果,离子分离效率随电场强度增加而升高,在微电场作用下可获得高达 95% 的脱盐率。MD 是常见的脱盐技术之一,但常规 MD 过程通常面临热驱动力不足的问题,导致微孔膜表面水蒸气的运输受限。Chanhee 等^[30]通过开发具有自加热功能的脱盐膜来强化 MD 效能。该工作通过在 PVDF 表面构筑 CNT 和 PVA 交联薄膜导电层,利用高频交流电 (20 V) 诱导产生的焦耳热效应来为 MD 持续提供热驱动力,利用实验室规模的短流程 MD 体系也依然能获得 12.3% 的淡水回收率。该工作提供了一个高效率、低能耗的 MD 膜设计新思路,但遗憾的是,目前电活性 CNT 膜尚无规模化应用于海水淡化的工程实践,大部分研究成果仍局限于实验室规模的小试阶段,接下来仍需在 MD 膜制备技术和反应器的优化设计等方面实现突破。

3.4 基于 E-CNT 膜的耦合水处理技术

3.4.1 E-CNT 膜耦合高级氧化技术

E-CNT 膜还可与其他水处理技术耦合,实现水质净化的提质增效。一个典型的例子是利用辅助电场可直接或间接诱导产生高活性自由基,强化难

降解污染物的深度去除。Zheng等^[31]利用CNT膜负载纳米零价铜颗粒,在电场作用下可实现过一硫酸盐(PMS)的高效活化和刚果红染料的超快降解。在这一体系中,CNT、纳米零价铜和辅助电场展现了明显的协同作用。其中,纳米零价铜作为过渡金属催化剂活化PMS生成硫酸根自由基和羟基自由基($\cdot\text{OH}$);CNT作为载体可避免零价铜的团聚,同时CNT自身还可通过非自由基路径活化PMS生成的单线态氧;电场的引入实现了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ 的循环,提升了复合膜的稳定性。Gao等^[32]利用负载 Fe^{2+} 的酸化CNT膜作为阴极诱导二电子氧还原反应生成 H_2O_2 ,并与 Fe^{2+} 构成原位Fenton体系生成 $\cdot\text{OH}$,辅助电场同样有助于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,强化了系统的稳定性和有机物的降解效能。Li等^[33]通过浸渍热解方法制备了纳米 FeOCl 催化剂功能化的CNT膜,CNT催化二电子氧还原反应生成 H_2O_2 ,在纳米 FeOCl 的催化作用下分解产生 $\cdot\text{OH}$ 诱导原位电芬顿反应,可高效快速氧化降解水中的磺胺嘧啶、四环素等药物,同时有效缓解了膜污染。在实际应用中,该体系可能面临稳定性差和活性颗粒流失等问题。此外,进一步优化膜组件系统的结构设计、降低反应成本和延长膜寿命也是E-CNT膜工程化应用的关键问题。

3.4.2 E-CNT膜耦合电絮凝技术

当电极采用铝、铁等金属且电位达到金属溶解电位时,阳极会在电场作用下溶解产生金属离子水合物[如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$]等絮凝剂类物质,即电絮凝技术。电絮凝主要通过絮凝和电化学氧化还原过程协同去除水中的污染物,是一种比较成熟的电化学净水技术^[34]。Xu等^[35]结合电絮凝和E-CNT膜的优势,设计了耦合一体化水处理系统。在该系统中,以非溶剂相分离法制得的CNT-PVDF导电膜作为阴极,铝片作为阳极,阳极铝片在电场作用下产生的荷正电絮体可与荷负电的腐殖酸分子通过电场静电力结合,絮体的体积也随电流密度的增加而增大。在电絮凝作用下,CNT膜表面逐渐形成疏松的滤饼薄层,有效增加了污染物截留率,延长了膜的使用寿命。

3.4.3 E-CNT膜耦合电化学生物反应器

电场作用下E-CNT膜的氧化能力赋予了膜表面的自清洁功能,在电化学膜生物反应器(Electro-assisted Membrane Bioreactor,简称EMBR)中也能够发挥重要作用。Yang等^[36]利用湿纺法制

得了基于CNT的高孔隙率($>80\%$)和高水通量 $[2\,200\text{ L}/(10^5\text{ Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h})]$ 的中空纤维膜阳极,并将其集成在好氧活性污泥系统中,在电场作用下表现出了良好的自清洁能力。阳极CNT膜在降解污染物的同时,其良好的亲水性使膜表面形成一层水膜,也有效避免了污染物的附着。与传统MBR相比,EMBR对COD和氨氮的去除效率提高了近一倍,在电场作用下,微生物群落整体活性增强,EMBR内的物种增多,有效促进了微生物对有机物的降解能力和对外界环境的适应能力。尤其是对厌氧处理系统^[37],E-CNT膜具有更加明显的优势,主要是因为厌氧MBR无法使用空气进行反冲洗,这种拥有高效自清洁性能的膜可极大延长清洗周期,有效降低处理能耗。

4 总结与展望

E-CNT膜具有电化学反应和膜分离耦合协同功能,有望实现水中污染物的高效短流程去除,在分散式水处理中展现出巨大的应用潜力。对于E-CNT膜净水技术的研究,未来的发展趋势可能集中在以下几方面:

① E-CNT膜的规模化制备。随着CNT制备技术的发展,材料成本和制备成本已显著降低。然而,现阶段普遍采用的CNT膜大多局限于实验室规模(厘米级尺寸),距离实现工业化应用尚存在差距。现有聚合物膜制备方法可为CNT膜的规模化制备提供可行的策略,未来的研究重点之一应围绕E-CNT膜的规模化制备展开。

② E-CNT膜净水工艺构建与工程应用。目前文献中报道的结果大多基于单一污染物开展,而实际水质成分更加复杂,竞争离子的存在也会对自由基等活性物质产生抑制作用;此外,需要开展E-CNT净水工艺设计与运行放大试验研究,重点关注在实际工程条件下净水效能的评估。

③ E-CNT膜技术的生命周期评价。在发展E-CNT技术的同时,还应从生命周期角度关注E-CNT膜的回收利用、环境毒理学效应、环境归趋等问题;此外,处理后的E-CNT膜表面吸附有机物、重金属等物质,如不妥善处理,可能对环境造成二次污染;最后,在实际工程应用中,同步回收水中的能量与资源,向高效、绿色、环境友好的方向拓展和延伸也是该技术未来的发展方向之一。

参考文献:

- [1] QIU S L, XUE M, ZHU G S. Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6116–6140.
- [2] JIANG Y, WANG W N, LIU D, *et al.* Engineered crumpled graphene oxide nanocomposite membrane assemblies for advanced water treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6846–6854.
- [3] PERREAULT F, DE FARIA F A, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861–5896.
- [4] KHIN M M, NAIR A S, BABU V J, *et al.* A review on nanomaterials for environmental remediation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8075–8109.
- [5] DE VOLDER M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, *et al.* Carbon nanotubes: present and future commercial applications [J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535–539.
- [6] VECITIS C D, SCHNOOR M H, RAHAMAN M S, *et al.* Electrochemical multiwalled carbon nanotube filter for viral and bacterial removal and inactivation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3672–3679.
- [7] LIU H, VECITIS C D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 374–383.
- [8] LIU Y B, LIU H, ZHOU Z, *et al.* Degradation of the common aqueous antibiotic tetracycline using a carbon nanotube electrochemical filter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7974–7980.
- [9] YUAN X T, XU C X, GENG H Z, *et al.* Multifunctional PVDF/CNT/GO mixed matrix membranes for ultrafiltration and fouling detection [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 120978.
- [10] LIU L, XU Y, WANG K P, *et al.* Fabrication of a novel conductive ultrafiltration membrane and its application for electrochemical removal of hexavalent chromium [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 191–201.
- [11] WANG S, LIANG S, LIANG P, *et al.* In-situ combined dual-layer CNT/PVDF membrane for electrically-enhanced fouling resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 491: 37–44.
- [12] ZHANG Q Y, WANG J W, VECITIS C D. Fouling reduction and recovery during forward osmosis of wastewater using an electroactive CNT composite membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118803.
- [13] LI Q, KARTIKOWATI C W, OGI T, *et al.* Facile fabrication of carbon nanotube forest-like films via coaxial electrospray [J]. *Carbon*, 2017, 115: 116–119.
- [14] JUNG B, KIM C Y, JIAO S Y, *et al.* Enhancing boron rejection on electrically conducting reverse osmosis membranes through local electrochemical pH modification [J]. *Desalination*, 2020, 476: 114212.
- [15] YANG S N, LIU Y B, SHEN C S, *et al.* Rapid decontamination of tetracycline hydrolysis product using electrochemical CNT filter: mechanism, impacting factors and pathways [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125525.
- [16] WANG X X, SUN M, ZHAO Y M, *et al.* In situ electrochemical generation of reactive chlorine species for efficient ultrafiltration membrane self-cleaning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(11): 6997–7007.
- [17] YANG D C, TIAN D X, CHENG C, *et al.* Carbon nanotube arrays hybrid membrane with excellent separation performance and conductivity [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118874.
- [18] YEUNG R, ZHU B, GEE T, *et al.* Single and binary protein electroultrafiltration using poly(vinyl-alcohol)–carbon nanotube (PVA–CNT) composite membranes [J]. *PLoS One*, 2020, 15(4): e0228973.
- [19] PENG B H, JIANG S, ZHANG Y Y, *et al.* Enrichment of metallic carbon nanotubes by electric field-assisted chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2011, 49(7): 2555–2560.
- [20] SI Y, SUN C, LI D, *et al.* Flexible superhydrophobic metal-based carbon nanotube membrane for electrochemically enhanced water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9074–9082.
- [21] ZHANG R F, ZHANG Y Y, WEI F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and

- applications [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46 (12): 3661–3715.
- [22] LIU H, ZUO K C, VECITIS C D. Titanium dioxide-coated carbon nanotube network filter for rapid and effective arsenic sorption [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13871–13879.
- [23] LIU Y B, LIU F Q, QI Z L, *et al.* Simultaneous oxidation and sorption of highly toxic Sb (Ⅲ) using a dual-functional electroactive filter [J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 72–80.
- [24] DUAN W Y, CHEN G D, CHEN C X, *et al.* Electrochemical removal of hexavalent chromium using electrically conducting carbon nanotube/polymer composite ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 531: 160–171.
- [25] MAO H, QIU M, ZHANG T, *et al.* Robust CNT-based conductive ultrafiltration membrane with tunable surface potential for in situ fouling mitigation [J]. Applied Surface Science, 2019, 497: 143786.
- [26] BARRETT D J, LINLEY M D, BEST S M, *et al.* Fabrication of free standing collagen membranes by pulsed-electrophoretic deposition [J]. Biofabrication, 2019, 11(4): 045017.
- [27] LIU H, VAJPAYEE A, VECITIS C D. Bismuth-doped tin oxide-coated carbon nanotube network: improved anode stability and efficiency for flow-through organic electrooxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(20): 10054–10066.
- [28] RONEN A, DUAN W Y, WHEELDON I, *et al.* Microbial attachment inhibition through low-voltage electrochemical reactions on electrically conducting membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(21): 12741–12750.
- [29] RIKHTEHGARAN S, WILLE L T. The effect of an electric field on ion separation and water desalination using molecular dynamics simulations [J]. Journal of Molecular Modeling, 2021, 27(2): 21.
- [30] CHANHEE B, MENACHEM E. Thermal desalination membranes: carbon nanotubes keep up the heat [J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(6): 501–503.
- [31] ZHENG W T, LIU Y B, LIU W, *et al.* A novel electrocatalytic filtration system with carbon nanotube supported nanoscale zerovalent copper toward ultrafast oxidation of organic pollutants [J]. Water Research, 2021, 194: 116961.
- [32] GAO G D, ZHANG Q Y, HAO Z W, *et al.* Carbon nanotube membrane stack for flow-through sequential regenerative electro-Fenton [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2375–2383.
- [33] LI Z Z, SHEN C S, LIU Y B, *et al.* Carbon nanotube filter functionalized with iron oxychloride for flow-through electro-Fenton [J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2020, 260: 118204.
- [34] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 677–696.
HU Chengzhi, LIU Huijuan, QU Jiuhui. Research progress of electrochemical technologies for water treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 677–696 (in Chinese).
- [35] XU L L, LIU L, WANG K P, *et al.* Development of a novel electrocoagulation membrane reactor with electrically conductive membranes as cathode to mitigate membrane fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118713.
- [36] YANG Y, QIAO S, JIN R F, *et al.* A novel aerobic electrochemical membrane bioreactor with CNTs hollow fiber membrane by electrochemical oxidation to improve water quality and mitigate membrane fouling [J]. Water Research, 2019, 151: 54–63.
- [37] ZHU X, JASSBY D. Electroactive membranes for water treatment: enhanced treatment functionalities, energy considerations, and future challenges [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(5): 1177–1186.

作者简介:李若(1999–),女,江西东乡人,硕士研究生在读,研究方向为电活性分离膜。

E-mail: 2202100@mail.dhu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-08

修回日期: 2021-05-28

(编辑: 丁彩娟)