共价有机框架材料在电厂废水处理中的应用

何 伟,郝润龙,吴梦园*
(华北电力大学 环境科学与工程系,河北 保定 071003)

摘要:综述了共价有机框架材料的功能化策略和重金属回收、有机污染物去除和高盐废水脱盐等,并重点论述了材料与氧化-吸附、高级氧化等工艺耦合技术,展望了其未来的发展方向与挑战。

关键词:共价有机框架;电厂废水;功能化修饰;零排放处理;工艺耦合
中图分类号:X773 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0042-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.008

Application of covalent organic frameworks in power plant wastewater treatment

HE Wei, *HAO Run-long*, *WU Meng-yuan**
(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: This review summarizes the functionalization strategies of covalent organic frameworks (COFs), as well as their applications in heavy metal recovery, organic pollutant elimination and desalination of high-salinity wastewater. Emphasis is placed on the technologies of these materials coupled with oxidation-adsorption processes, advanced oxidation processes, and other related technologies. Furthermore, current limitations and future research directions are prospected.

Key words: covalent organic frameworks; power plant wastewater; functionalization modification; zero liquid discharge; process coupling

燃煤电厂作为工业用水和排水的重要主体,产生的废水主要包括循环冷却排污水、脱硫废水、含油废水及酸碱废水。这些废水成分复杂,通常pH较低(5~6)、污染物种类多(难降解有机物、重金属及高Cl^-/SO_4^{2-})且含盐量常达10 000 mg/L以上,而生物处理、混凝、吸附等传统工艺普遍存在处理效率低、运行成本高及易产生二次污染等问题。因此,研发新型高效的水处理材料与技术,已成为当前电厂废水零排放处理的新需求。

近年来,多孔材料的研究取得了突破性进展,其中共价有机框架(COF)因高度有序的孔道结构、可设计的有机单元和功能基团,以及出色的结构稳定性,在吸附分离、催化降解、传感检测等环境领域受到广泛关注[1]。与活性炭、沸石等传统材料相比,COF的优势在于结构和功能可以进行精确的量身定制,从而能实现电厂废水中特定污染物的高效去除。

本文中综述了COF的合成与功能化策略及其在去除电厂典型污染物的研究现状,重点总结了COF材料与其他水处理工艺深度耦合后形成的集成化处理技术,并针对该方向现存的关键问题,提出针对性的发展建议。

1 COF的合成与功能化策略

COF因可设计性而性能优异,合成与功能化修饰正向精准化、复合化与功能集成化发展,以解决传统材料选择性差、传质效率低及功能单一等问题(表1)。

表1 针对电厂废水处理的主要COF功能化策略

策略类别	核心方法	典型功能/结构引入	针对的典型污染物/功能	技术优势
合成前修饰	COF单体中修饰基团	$-SO_3H$、—COOH	重金属离子	功能基团分布均匀,材料
			亚甲基蓝	稳定性高
		$-NH_2$	磷酸盐、氯离子	

收稿日期:2026-02-03;**修回日期**:2026-08-28
基金项目:国家科学自然基金青年基金(52400123);河北省自然科学基金青年基金(E2024502083);精细化工国家重点实验室开放课题(KF2408);中央高校基本科研业务费面上项目(2024MS176)
作者简介:何伟(2001-),男,硕士生;吴梦园(1989-),女,博士,讲师,研究方向为膜材料与膜过程,通讯联系人,mywu@ncepu.edu.cn。

续表

策略类别	核心方法	典型功能/结构引入	针对的典型污染物/功能	技术优势
合成后修饰	COF 合成后接枝	疏水基团	油类、疏水性有机物,赋予材料抗湿/抗污染能力	功能引入灵活,可对现有 COF 进行针对性改造
		—SH	软酸类重金属	
		金属配位点	催化降解有机污染物、活化氧化剂	
复合	与无机/有机材料复合	层状双氢氧化物	阴离子捕获	集成多功能化,协同增强性能化(吸附-检测-催化)
			催化氧化	
		石墨烯/碳纳米管	提供导电网络	
			增强机械强度、光热转换	
		磁性纳米材料	赋予磁分离能力	
			协同吸附/催化	

COF 的功能化策略主要有合成前修饰、合成后修饰及复合法 3 种方法。合成前修饰是指提前设计功能化单体,通过在框架组装过程中使官能团在孔道内能够有序分布,如直接添加巯基、氨基等配位基团来构造高密度吸附位点,捕集电厂废水中的重金属离子[2]。还可通过引入第二相(如茂金属催化剂)构建复合材料,利用孔道限域效应实现催化调控[3]。但该方法需要预保护反应性单体,且部分单体稳定性差。合成后修饰是指在完整的 COF 骨架上化学接枝,灵活增加功能基团,避免单体兼容问题,如接枝疏水基团构筑憎水屏障,可实现电厂油水分离并提升膜抗污染性[4];亚胺-酰胺转化等可以明显提升材料在酸性环境下的稳定性,适配电厂废水的复杂环境[5]。复合法是指利用物理方式将 COF 与其他材料结合,通过协同效应增强综合性能。如与 LDH 复合可增强对多组分污染物的协同去除能力[6];与石墨烯或碳纳米管复合可构建导电网络提高催化吸附能力[7]。此外将 COF 作为填料与聚酰胺复合制备杂化膜,可实现高通量分离,同时赋予其催化或吸附功能,适用于电厂废水的协同处理[8]。

2　COF 在电厂废水典型污染物去除中的应用

电厂废水中主要污染物包括重金属离子、难降解有机污染物及高浓度盐分,而 COF 利用结构可精确设计的特性,可以实现靶向性高效去除与资源回收。

针对重金属离子(如 Hg、U、Pb、Cd),通过在 COF 中引入硫醇、氨基等强配位官能团,可实现高容量、高选择性吸附。例如,硫醇功能化 COF 在不同金属离子存在下,对 Hg(Ⅱ)表现出优异的选择性[9]。而将 COF 与金属氧化物(如 δ-MnO_2、Fe_3O_4)复合,不仅能显著提升对 U(Ⅵ)、Cr(Ⅵ)等离子的吸附性能与选择性,同时赋予材料磁性以方便回收,在多次循环后仍保持高效[10]。此外,对于更难处理的重金属-有机配合物,COF 可作为催化剂载体参与高级氧化过程,实现同步破络与去除[11]。

对于有机污染物(如油脂、芳香族化合物),COF 可通过孔径筛分、静电作用及 π-π 堆积进行物理去除,更可通过引入催化活性中心实现其降解。嫁接长烷基链可调控 COF 孔径到亚纳米(0.35 nm),获得高效截留有机分子的分离膜,截留率可达 99%[12];通过制备表面带负电 COF 气凝胶选择性吸附阳离子染料,通过光照催化再生延长材料使用寿命[13];以 COF 为载体加载金属纳米颗粒,可实现分离与催化氧化耦合,有助于降解微量有毒有机物[14]。

在高盐废水脱盐与资源化方面,基于 COF 的纳滤膜凭借精确可调的亚纳米孔道和表面化学特性,有望突破传统膜材料选择性与通量之间的权衡效应。例如,构建具有 pH 响应特性的沙漏形 COF 纳米通道,可实现高通量与高截留的协同,并智能适应不同水质[15]。利用离子型 COF(iCOF)纳米片构筑分离层,可通过强静电排斥与尺寸筛分效应,实现对 Na_2SO_4 等高截留率的脱盐[16]。此外,光响应 COF 膜在太阳能驱动下可实现低温高效脱盐,为后续回收高纯度工业盐、实现废水资源化提供了可能[17]。

3　COF 应用中的技术耦合与工艺强化

COF 在实际电厂废水处理中难以单独应对复杂水质与严格标准,需与成熟工艺深度耦合,通过协同效应实现高效、低碳与资源化处理(图 1)。

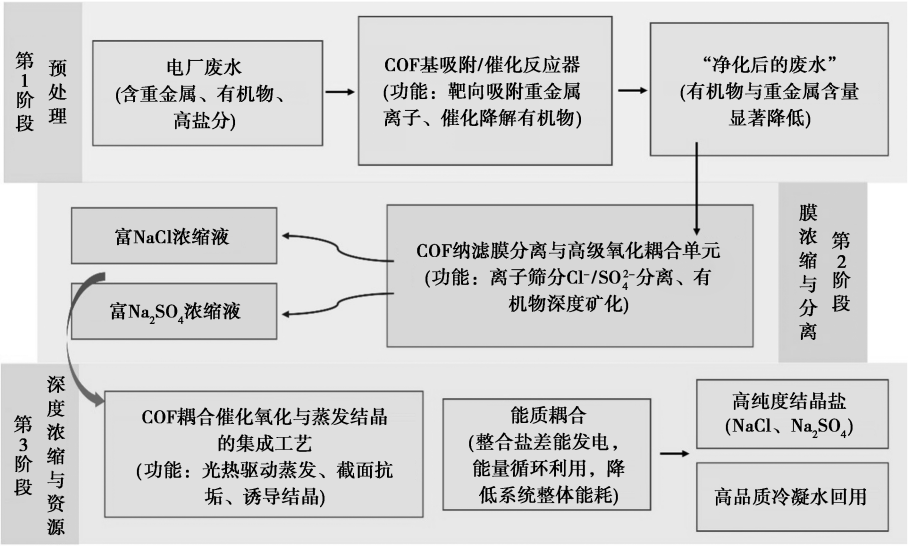


图 1 电厂废水应用中 COF 工艺集成示意图

3.1 预处理单元:构建高效协同预处理体系

将 COF 应用到预处理阶段,旨在高效去除特定污染物、减轻后续单元负荷,并实现特定资源回收。

COF-高级氧化工艺(AOPs):将 COF 作为非均相催化剂与氧化剂耦合,能实现对难降解有机物的深度氧化。其优势具体体现在 2 方面:其一强化催化性能,通过精确调控 COF 的孔道尺寸与引入柔性结构,使得骨架对目标污染物有自适应效应,提升传质与反应效率[14]。其二调控降解路径,功能化的 COF 不仅能高效产生活性自由基(如·OH、·O),还能通过独特的电子结构促进非自由基路径,从而更彻底地矿化复杂有机物,并减少有毒中间产物的产生[18]。

COF-选择性吸附:一方面靶向回收关键金属,通过后修饰或预设计引入硫醇、氨基等官能团,可实现 COF 高选择性,高容量地吸附废水中稀散的贵金属离子和具有回收价值的关键金属离子[9-10]。另一方面是缓解后续膜污染,将 COF 吸附单元作为纳滤或反渗透工艺前的预处理步骤,可以预先去除易造成膜污染的有机物及多价金属离子,从而为后续膜系统长周期、低能耗稳定运行提供有力保障[12]。

3.2 膜处理单元耦合:实现分离-降解一体化的核心突破

膜分离技术是电厂废水深度脱盐和近零排放的核心,而 COF 的引入正推动膜技术向多功能、高性能方向革命性演进。

高性能 COF 基质分离膜:将 COF 作为功能填料或分离层来制备混合基质膜,是当前强化膜性能的主流路径,优势主要体现在 2 方面:一是性能协同提升,COF 的引入能同时突破传统聚合物膜的渗透性-选择性瓶颈。刚性有序的纳米孔道提供了精确的分子筛分能力,而光滑的内表面则极大地降低了水分子的传输阻力[15-16]。二是功能集成化,此类膜的功能已超越单纯的物理筛分,正向智能响应与分离-催化双功能方向发展。例如光催化 COF 复合膜可同步实现污染物截留、降解与膜自清洁[17]。

膜分离与高级氧化原位耦合:将催化 COF 层集成于膜组件内部或表面,构建膜反应器,是工艺强化的前沿方向。该设计在废水透过膜进行净化(脱盐、截留大分子)的同时,渗透侧的微量污染物也能被膜层中的 COF 快速催化降解[17-19]。这简化了流程,并因污染物的即时分解而显著提升膜的抗污染能力与通量稳定性。此外,该系统易于利用电厂的低品位热或光能驱动,实现能源协同,降低整体能耗。

3.3 深度处理与资源回收耦合:迈向零排放与循环经济

针对膜浓缩液的处理难题,COF 的耦合应用为实现浓缩液的低碳减量与资源回收提供了新思路。

浓缩液减量与净化:将具有高光热转化性能的 COF 材料与高级氧化技术深度结合,有望开发出太阳能驱动的一体化装置,同步实现电厂废水减量、淡水回收与有机物深度净化。Liang 等[20]构建的太阳能驱动耦合系统可同步产出淡水并高效降解污染物,对罗丹明 B 的降解率超过 98%,且能近乎完全去除焦化废水中的 COD。此外,可借助 COF 基离子选择性膜构建盐差能发电系统,将浓缩液的渗透压势能转化为电能,反哺处理流程,实现以废治废的能

耗降低[14-15]。

资源定向回收:COF 的精准设计能力使其成为高效的分子捕手,能从废水中定向回收有价值资源。例如通过对 COF 进行特定功能化,可实现废水中金离子的高选择性吸附与原位还原,为从废液中高效回收金提供了理想吸附剂[21]。在高纯盐分离方面,通过精确调控 COF 纳滤膜的表面电荷与孔径[15-16],可以对蒸发浓缩液中的混合盐分(如 NaCl 与 Na_2SO_4)进行高效分离与纯化,从而产出满足工业回用标准的高纯度盐,真正实现变废为宝的资源化目标。

4　结论与展望

尽管 COF 在电厂废水处理中显示出广阔的应用前景,但要实现大规模工业应用,仍面临诸多亟待攻克的技术瓶颈。

(1)靶向设计与功能适配:现有 COF 材料的设计研发与电厂废水的实际污染特征的匹配度较低。未来需更贴近电厂废水的实际工况,针对需求,靶向设计分子结构,把控官能团,实现目标污染物的高效捕获。

(2)规模化、低成本合成策略:目前多数高性能 COF 材料的制备条件苛刻、成本高、合成流程复杂等短板,难以满足工业化生产需要。未来需开发绿色温和、可规模化量产的合成策略,实现工业化应用。

(3)长期稳定性和循环使用性能:COF 材料在实际复杂废水体系中的结构稳定性和功能持久性仍需验证,未来需开发高效低成本的再生技术解决材料失活问题。

(4)工艺集成与系统适配:亟需开展中试及以上规模研究,将 COF 材料集成至现有水处理系统,综合评价其技术经济性、运行稳定性与环境效益。

随着材料科学、环境工程和人工智能等学科的交叉融合,借助智能算法辅助 COF 材料精准设计,开发兼具超高选择性、自监测、自清洁及光能驱动特性的智能水处理系统,将是未来的革命性发展方向。这一技术路径的突破,将为电厂废水近零排放与水资源循环利用提供坚实技术支撑。

参考文献

[1] 王丽娜,武金升.共价有机框架材料的合成与应用研究进展[J].化工进展,2024,43(7):3834-3856.

[2] 何边燕,王玉冰,李珊珊,等.共价有机框架材料的合成策略及其在重金属离子吸附中的研究进展[J].化工进展,2025,44(10):5956-5974.

[3] Xiao Y,Chen X,Huang X,*et al*.Covalent organic framework-oriented chain growth for high-performance polyolefins[J].Macromolecules,2025,58(17):9075-9082.

[4] 苟泽念,朱鸿敏,常达,等.疏水型共价有机框架材料合成及其油水分离应用研究进展[J].云南大学学报:自然科学版,2026,48(1):124-134.

[5] 潘亦维,樊奇峰,张干伟,等.亚胺类 COFs 改性水处理膜的制备及应用进展[J].工业水处理,2024,44(8):29-37.

[6] Xu W,Wang J,Zhan X,*et al*.Cobalt-iron layered double hydroxide coated fungal mycelial biochar surface as a capacitive deionization anode for rapid chlorine capture[J].Journal of Colloid and Interface Science,2026,706:139520.

[7] 吴津田,廖锋.葸型 COF 原位复合石墨烯及超级电容器储能研究[J].电子元件与材料,2025,44(10):1128-1136.

[8] 尉晓瑾.COF-聚酰胺杂化纳滤膜对废水中 Hg^{2+} 去除性能研究[D].西安:西北大学,2022.

[9] 范凯悦.二巯基丙醇后修饰 COFs 对水中 Hg(Ⅱ)的吸附和检测[D].北京:中国地质大学(北京),2023.

[10] 陆志鹏.COF-TpPa-1 复合材料的构筑及对水中污染物去除的性能研究[D].绍兴:绍兴文理学院,2021.

[11] 邰伟,叶国杰,何群彪.多羟基亚铁耦合臭氧同步去除重金属和有机物—以 Cu(Ⅱ)-EDTA 去除为例[J].能源环境保护,2025,39(1):113-126.

[12] Liu T,Zhang Y,Shan Z,*et al*.Covalent organic framework membrane for efficient removal of emerging trace organic contaminants from water[J].Nature Water,2023,1(12):1059-1067.

[13] Qu L,Zhang Y,Shang Y,*et al*.Anionic COF aerogels for selective pollutant removal and ultrasensitive SERS detection[J].Advanced Functional Materials,2025,35(52):e10861.

[14] 湖南大学环境科学与工程学院.骨架微柔性对微污染物的自适应性与促降解性[EB/OL].(2026-02-07)[2024-08-03].https://mp.weixin.qq.com/s/wOSAeO_6iU-kRZtBcG-8nw.

[15] Wei X,Liu Y,Zhao F,*et al*.Covalent organic framework membrane with hourglass-shaped nanochannels for ultrafast desalination[J].Nature Communications,2025,16(1):8125.

[16] 沈建良.共价有机框架膜制备及纳滤性能研究[D].天津:天津大学,2021.

[17] 程俊,王磊,徐航勋.二维共价有机框架材料在太阳能光化学转换研究最新进展[J].中国材料进展,2021,40(9):676-684.

[18] Zhu C,Yang M,Jiang B,*et al*.Insights into excitonic behavior in single-atom covalent organic frameworks for efficient photo-fenton-like pollutant degradation[J].Nature Communications,2025,16(1):790.

[19] 候林丽,张梦玲,郎锋祥,等.共价有机框架材料在环境修复领域中吸附有机污染物的研究进展[J].化工进展,2024,43(10):5837-5856.

[20] Liang G,Li B,Liu L.Co-doped black carbon nitride (BCN)@TiO_2 heterojunction:A bifunctional material for simultaneous solar evaporation and photothermal catalytic wastewater purification[J].Desalination,2026,620:119685.

[21] 东华大学材料科学与工程学院.在共价有机框架限域空间内实现聚卡宾有序排列并用于高效回收金[EB/OL].(2026-02-07).https://www.polymer.cn/sci/kjxw47338.html.■