

纳滤膜去除饮用水中微量有机物的研究进展

毕飞^{1,2}, 陈欢林^{1,2}, 高从堦²

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027;
2. 膜与水处理技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310027)

摘要:对近年来国内外采用纳滤膜脱除饮用水中微量有害有机物的应用研究做了初步的归纳与综述,将饮用水中的有害有机物按其在水体中的常见性和重要性划分为消毒复产物(DBPs)和前驱物(FP)、环境内分泌干扰物(EDCs)、持久性有机物(POPs)、医药与个人护理品(PCPPs)、生物可同化有机物(AOC)、微囊藻毒素(MC)等6类,并对这几类有机物的纳滤膜脱除效果与机理进行较为深入的分析与讨论,认为纳滤膜能脱除饮用水中大部分微量有害有机物,对于提高饮用水水质和安全饮水起到保证作用。

关键词:纳滤; 饮用水; 有机物; 膜技术

中图分类号: TQ028; TQ085+.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0021-06

Advances on trace organics removal from drinking-water by nanofiltration

Bi Fei^{1,2}, CHEN Huan-lin^{1,2}, GAO Cong-jie²

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Membrane and Water Treatment Technology, Ministry of Education Engineering Research Center, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In this paper, the removal of almost all important trace organics in drinking-water by nanofiltration all over the world in recent years has been reviewed. According to their importance and spread in water body, the trace organics were divided into: DBPs (disinfection by-products), FP (formation precursors), EDCs (environmental endocrine disrupting chemicals), POPs (persistent organic pollutants), PCPPs (pharmaceuticals and personal care products), AOC (Assimilable organic carbon), MC (microcystin), and so on. The discussions on rejection efficiency and mechanism of those trace organics by nanofiltration have been fully carried out. Based on the aforementioned analysis, the nanofiltration can be used to remove most of the harmful trace organics, and hence to improve the quality of drinking-water and ensure safe drinking water.

Key words: nanofiltration; drinking water; organics; membrane technology

随着饮用水新标准的出台,如何对现有净水工艺进行升级以实现106项水质指标达标成为关注的热点。与此同时,膜过滤作为新型的净水技术在国内得到了众多示范性的应用,并被逐渐认可为我国第三代净水工艺的核心技术。饮用水处理常用膜技术按截留精度划分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)4种。超滤膜首先在国内自来水厂得到大型示范性的应用,如山东东营南郊水厂,日产水10万t,采用浸没式超滤膜;无锡中桥水厂,日产水15万t,采用压力式外压微滤膜等。超滤膜技术虽能解决微生物安全的问题,但对有机物的去除有限,对无机盐无截留,因此超滤膜在净水领域中的应用要根据不同地区原水情况,配合整体工艺的设计,以达到预期效果。

近几年来,纳滤膜也是被重点考虑的净水膜技

术之一^[1]。因为纳滤膜不仅可以保证生物安全性,同时对各类有机物指标有较高截留性能,对无机离子可适度去除,能满足更广泛水源条件下的应用和要求,也能在水源波动时和应急条件下满足最终供水的要求。对于水源复杂和用水要求较高且经济发达的地区,纳滤膜技术可能是更为合适的选择。国外已有较大规模的纳滤膜净水应用实例,如法国巴黎梅里奥塞水处理厂1999年投运的日产水14万t的纳滤膜系统,是世界上第一个大型纳滤系统,用以去除水中的杀虫剂和除草剂,供给80万居民饮用;美国佛罗里达州的迪菲尔德市和伯克莱屯市分别于2003和2004年投运日产4万t和14万t水的纳滤膜系统,以去除水的硬度、色度和微量有机物,也取得了不错的效果;我国台湾高雄地区在2007年投运一套日产27万t水的纳滤净水系统,以去除水中的

收稿日期:2011-03-07;修回日期:2011-06-11

基金项目:国家“973”基础研究项目(2009CB623402);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-001)

作者简介:毕飞(1979-),男,博士生,从事膜法水处理技术应用过程开发与膜污染预防与控制;陈欢林(1949-),教授,博士生导师,长期从事膜法水处理技术的基础研究与应用过程开发,通讯联系人,0571-87953802,chenhl@zju.edu.cn。

氨氮、消毒副产物等污染物质,是目前全球最大的纳滤净水系统。基于这些系统的运行效果,纳滤膜技术在饮用水制备领域的应用正在受到越来越多的关注。

纳滤膜截留溶质的方式有多种,例如可按分子粒径大小截留、按电荷性截留、按不同扩散系数截留、按亲疏水性截留、按分子极性截留、按感交离子序截留等。纳滤膜对溶质的主要截留机理包括空间位阻效应、道南效应、介电效应和吸附效应等,不同条件下主导机理不同。此外由于膜对有机分子和无机盐离子的截留,又会引起膜表面或膜孔内的污染,截留机理也随之改变^[2]。本文主要对在饮用水处理领域中不同性质有机物的纳滤膜截留效果进行总结,同时以此来定性描述其可能的作用机制。

新的饮用水标准(GB 5749—2006)中,水质指标划分为常规指标与非常规指标,其中分别包含单项有机物指标 5 项(不包括化学耗氧量、色度指标)和 50 项。文中主要按照饮用水中可能存在的微量有害有机物指标的受关注程度以及重要性和常见性进行划分讨论。

1 对消毒副产物(DBPs)和其前驱物的去除

三卤甲烷(trihalomethans, THMs)是在饮用水氯化消毒过程中,氯与水中有机物反应生成的主要挥发性卤代烃类化合物,包括氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷。1974 年首次在饮用水中监测到,属于三致物质,是主要的消毒副产物。美国环保署(EPA)严格限定 THMs 的最大值为 80 ~ 40 $\mu\text{g/L}$; 欧盟对总三卤甲烷(total trihalomethans, TTHM)的限定值为 100 $\mu\text{g/L}$ 。如果用氯胺代替传统氯消毒被证明会产生亚硝基二甲胺副产物,被美国 EPA 列为致癌污染物。研究表明,相比直接去除 THMs 物质,去除消毒副产物的前驱物是更有效和安全的方法,而纳滤膜技术被认为是去除此类物质有效方法^[3]。

Vedat Uyak 等^[4]研究 NF200 型纳滤膜(截留分子质量为 200 ~ 300 Da)和 DS5 纳滤膜(截留分子质量为 150 ~ 300 Da)对 DBP 的去除作用, NF200 膜对 THMs 去除率较高,对氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷的去除率分别大于 78%、85%、90% (进水质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$); DS5 对上述化合物的去除分别大于 62%、71%、90%。随着操作压力的增加,两种纳滤膜的截留性能没有大的变化;随着溴取代基的增多,由于有机物分子质量的增大截留率会升高。

Chalatih Ratasuk 等^[5]用 3 种纳滤膜对消毒副产物卤乙酸(HAAs)的去除进行了研究,表明强负电荷纳滤膜(ES-10)对 HAAs 的去除率高于弱负电荷纳滤膜(NTR-7410)和电中性纳滤膜(NTR-729HF)。ES-10 型纳滤膜在 1 MPa 压力下,对 HAAs 的去除率在 90% ~ 100%。改变膜表面的错流速率,对膜孔径较小的 ES-10 和 NTR-729HF 膜对 HAAs 的截留性能影响不大;而 NTR-7410 纳滤膜随着流速的增大,对 HAAs 的截留率从 35% 升高到 80%。当改变入水 HAAs 的浓度时,膜表面带负电的 ES-10 和 NTR7410 膜截留性能变化不大,而电中性的 NTR-729HF 膜对 HAAs 的截留率随着有机物浓度的增加而减小(从 85% 降到 55%);可见道南效应和筛分效应是影响纳滤膜对 HAAs 去除的主要机理。

国内薛罡等^[6]研究了用 ESNA1、ESNA2 型纳滤膜对臭氧活性炭工艺出水进行深度净化,结果表明纳滤膜对臭氧活性炭难以去除的有机物有较好的截留作用,两种纳滤膜对剩余 TOC 的去除率分别为 91.5% 与 54%;对剩余微量小分子氯仿的去除率分别为 48.1% 和 40.7%,出水仅剩余 0.7 ~ 0.8 $\mu\text{g/L}$;对微量一氯甲烷的去除率分别为 19.9% 和 14.6%,对剩余 TOX (总有机卤化物)的去除率分别为 44.9% 和 55.5%。可见纳滤对这类具有“三致”作用的氯消毒副产物(DBPs)起到较好的截留作用。

Yang 等^[7]研究了用 3 种工艺:颗粒活性炭吸附、臭氧生物活性炭和 UF + NF 工艺对水库水中的 DBP、NPDOC (non-purgeable dissolved organic carbon)、THMFP (trihalomethane formation potential)、HAAFP (haloacetic acid formation potential) 和构成气味的化合物的去除作用进行了比较。UF + NF 工艺对 NPDOC 的去除率为 88.7%,对 THMFP 的去除率为 94%,对 HAAFP 的去除率为 97.5%。结果认为 UF + NF 工艺是去除 DBP 和 NOMs 最合适的工艺,而活性炭和臭氧活性炭工艺对消除气味有效。Lin 等^[3]选用了 NF70 和 NF270 两种纳滤膜,对丹宁酸等 4 种 THMPs (三卤甲烷前驱物)物质的去除效率进行了研究,发现有机物分子质量虽然低于纳滤膜截留分子质量并且分子尺寸小于纳滤膜孔径时,也能被有效去除,认为电荷排斥是去除小分子有机物的主要机理。当 pH 变化时(7 ~ 10),纳滤膜对有机物的截留性能也在变化, NF70 对丹宁酸的去除率从 93.6% 增加到 98.5%, NF270 对丹宁酸的去除率从 87.6% 增加到 99.9%, NF270 膜性能对 pH 变化有更大的敏感性,而且渗透性要优于 NF70 纳滤膜。

腐殖酸是典型的三卤甲烷生成的前驱物质,天然有机物(NOM)中腐殖酸比例占一半以上。腐殖酸主要包括由羧基和苯酚官能团组成的芳香族和脂肪族物质,其中芳香族物质占绝大部分,羧基占有官能团的60%~90%,因此在天然水pH范围内NOM带负电。王毅力等^[8]用微涡旋絮凝-逆流气浮-纳滤集成工艺去除水中腐殖酸的试验,发现该工艺可使水中的腐殖酸浓度(以 UV_{254} 表征腐殖酸含量)大大降低,当进入集成系统的 UV_{254} 含量为0.3191/cm,经气浮预处理后的 UV_{254} 含量为0.0641/cm;再经5 μm 保安过滤器和纳滤膜(分别为TQ56-36FC和M-NI812A型)后,出水 UV_{254} 质量浓度降到0 mg/L和0.0109 mg/L,有效去除了水中的腐植酸。此外发现活性炭对腐植酸也有较好的去除效果,如在纳滤前增加活性炭吸附,2种纳滤膜产水的 UV_{254} 质量浓度均可降到0 mg/L,但需要考虑活性炭饱和和吸附后的再生问题。此外,采用纳滤膜处理常规工艺出水时,天然有机物组成对膜的污染顺序依次是聚羟基芳香族(腐殖酸)、蛋白质、多糖、氨基糖。

2 对环境内分泌干扰物的去除

尽管在饮用水源中已检测到的环境内分泌干扰物(EDCs)是微量的,但由于其对人体健康存在极大危害,近年来受到了世界范围内的广泛关注^[9]。常见的EDCs来源和种类如表1中所示。

表1 EDCs的来源和类别

| 来源 | 有机物类别 |
|----------|---------------------|
| 洗涤剂 | 壬基酚,辛基酚等 |
| 有机氯农药 | 滴滴涕(DDT),甲氧DDT,六六六等 |
| 有机磷农药 | 乐果,马拉硫磷,乙酰甲胺磷等 |
| 拟除虫菊酯 | 氰氰菊酯,氰戊菊酯等 |
| 除草剂 | 利谷隆,除草醚,莠去净等 |
| 塑料增塑剂 | 邻苯二甲酸脂类等 |
| 塑料制品焚烧产物 | 四氯联苯,二噁英等 |
| 合成树脂原料 | 双酚A,双酚F等 |
| 绝缘材料 | 阻燃剂,多氯联苯,多溴联苯等 |

国内魏宏斌等^[10]的研究表明,传统工艺混凝、沉淀和生物活性污泥法等对EDCs的去除效果不理想,而纳滤膜技术对EDCs有较好的去除作用。他们选用标准脱盐率为90%和70%的纳滤膜,研究其对环境内分泌干扰物阿特拉津的脱除效果,当进水

阿特拉津质量浓度从20~266 $\mu\text{g/L}$ 变化时,纳滤膜产水中阿特拉津质量浓度在0~4.7 $\mu\text{g/L}$ 范围内,平均去除率在90%~92%。试验发现,2种膜对该干扰物的截留性能区别不大;纳滤膜对有机物的去除效果与产水通量和回收率的关系不大。Hilal等^[11]研究用NF70纳滤膜去除农药残留(如阿特拉津、西玛津),也得到了相似的结论且截留率在90%以上。

程爱华等^[12]选用BDXN-90型芳香聚酰胺复合纳滤膜(标称截留分子量200 Da),考察了操作压力、原水浓度、离子强度和pH等因素对纳滤膜截留邻苯二甲酸酯(PAEs)性能的影响,平均截留率在90%以上。Kiso等^[13]研究发现,高脱盐率的纳滤膜对PAEs截留较好,其截留效果受到PAEs分子质量和疏水性的影响,而影响低脱盐率纳滤膜截留效果的主要因素是PAEs的疏水性。李清雪等^[14]试验了纳滤组合工艺对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二乙基己基酯(DEHP)的去除效果,采用NF270型纳滤膜,当进水中3种有机物的质量浓度分别为1.39、1.44、0.26 $\mu\text{g/L}$,去除率分别为78.91%、78.95%和70.69%。

孙晓丽等^[15]研究了双酚A(BPA)与腐殖酸共存条件下,纳滤对其的脱除效果。采用杭州水处理中心的NF90纳滤膜可截留水中94%以上的BPA;当pH大于10.1时,由于BPA解离成为带负电的BPA离子,去除效果最好;但当离子强度增加时,会降低对BPA的截留率。Wintgens等^[16]对11组纳滤膜进行试验,发现纳滤对于壬基酚(NP)和BPA的去除率为70%~100%,当膜的疏水性增强时,对NP的去除率降低。Jae-Hyuk Kim等^[17]采用催化氧化+NF工艺去除水中的BPA,结果发现整体去除率可稳定在95%以上;在相同条件下单独用纳滤膜对BPA的去除率在72%以上。

Yeomin Yoon等^[18]用NF和UF对27种典型EDCs和PPCPs(pharmaceutical and personal care products)的截留性能进行测试,认为截留机理主要由被截留化合物的亲疏水性能和分离膜的位阻效应引起。被测物质的质量浓度范围从2~150 ng/L不等,选择截留分子质量为600 Da的ESNA型膜,发现对这些物质的截留率随着LogKow系数的增大而升高,截留率在30%~90%之间变化,UF对这些物质的截留率则低于30%。Anna M Comerton等^[19]研究了水体中的NOM和离子浓度对纳滤膜脱除5种EDCs的影响,结果表明,NOM存在会使纳滤对

EDCs 的截留率增加;单独阳离子浓度的增加不会影响纳滤膜对 EDCs 的截留性能;但是当天然水体中的阳离子浓度加倍时,纳滤膜对 EDCs 的截留性能大大降低,认为主要原因是离子浓度的增加影响了 EDCs 与 NOM 的结合,从而降低了截留率。

3 对持久性有机物的去除

不少持久性有机污染物,如多环芳烃(PAHs)和有机氯农药(OCPs)等在环境中残留水平虽然很低,对综合指标 BOD、COD 和 TOC 等的贡献也微小,但由于其具有高毒性、持久性、积聚性,对生态和健康的危害具有协同效应的特点,潜在威胁很大。

2001 年 5 月联合国环境会议通过《斯德哥尔摩公约》,公认为急需解决的 12 种持久性有机毒物如表 2 所示。2010 年 8 月通过《新公约》,又增加 9 种持久性有机毒物:五溴二苯醚(pentaBDE)、十氯酮、六溴代二苯(HBB)、 α -六氯环己烷(alphaHCH)、 β -六氯环己烷(betaHCH)、林丹(lindane)、商用八溴二苯醚(octaBDE)、五氯苯(PeCB)、全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)。因此,目前持久性有机污染物(POPs)共有 21 种。

表 2 2001 年公布的持久性有机毒物

| 分类 | 有机物类别 |
|---------|-------------------------------------|
| 杀虫剂 | 艾氏剂,氯丹,滴滴涕,狄氏剂,异狄氏剂,七氯,六氯代苯,灭蚊灵,毒杀芬 |
| 工业化学品 | 多氯联苯 |
| 生产中的副产品 | 多氯代苯并呋喃,多氯代苯并二噁英 |

在持久性有机物质中,杀虫剂是广泛存在于水体中的典型物质。Alexander Caus 等^[20]选用了 3 种纳滤膜,分别为:Desal51HL(聚酰胺材质,截留分子量 300 Da)、NF270(聚酰胺材质,截留分子量 180 Da)和 N30F(聚醚砜材质,截留分子量 580 Da),分别用于饮用水中杀虫剂的去除效果试验,结果表明,3 种纳滤膜对艾氏剂和狄氏剂的去除率均大于 94%,其中 N30F 膜对狄氏剂的截留率最高(>99%),而 Desal51HL 膜对艾氏剂截留率最高(>97%)。

Pang 等^[21]研究了采用 PVDF 材料的纳滤膜对 DDT 的去除效果,发现当进水中 DDT 质量浓度从 5~20 $\mu\text{g/L}$ 变化时,截留率从 95% 降低到 85%;当回收率不变时,提高通量会降低纳滤膜对 DDT 的截留效果;pH 对 DDT 的截留率影响不大,但当进水中

含有 NOM 和 CaCl_2 无机离子时,纳滤膜对 DDT 的截留性能会有所提升,原因是 NOM 会优先吸附到膜表面,也有可能是离子的增加会减小纳滤膜孔通道。

国内原盛广等^[22]研究了自来水厂常规工艺和深度处理工艺对多环芳烃和有机氯农药的去除效果,发现混凝沉淀工艺对致癌性多环芳烃的去除率较高,后续的砂滤和炭滤对致癌性多环芳烃的去除作用不大,但对于总的多环芳烃均有一定的去除作用;混凝沉淀-煤砂过滤-炭滤工艺对有机氯农药的总量均有不同的去除,其去除率分别为 17%、63% 和 85%。在研究的净水工艺中,深度处理工艺炭滤对总多环芳烃和有机氯农药的去除效果较为理想,认为强化混凝、臭氧+活性炭+纳滤膜技术是水厂未来经济可行的处理工艺。

Verliefde 等^[1]对影响纳滤膜截留性能的微量有机物的特性进行了概括,认为有机物的亲疏水性能、分子量、荷电性是影响纳滤膜对其截留率的主要指标,不同性质的微量有机物对应的分离机理和截留率也可以通过适当的参数来预测。

4 对医药品与个人护理品(PPCPs)的去除

2000 年以来,PPCPs 成为学界和公众广泛关注的一类“新型”环境污染物质,不同于持久性有机污染物,PPCPs 的极性、易溶于水、不易挥发,会通过水相传递和食物链扩散^[23]。近年来发现某些河流水体中 PPCPs 的质量浓度已从初始的 10 $\mu\text{g/L}$ 不断升高到 1 000 $\mu\text{g/L}$ 左右^[24-25];在处理后的饮用水中也被测出,虽然质量浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$,但也要对其引起足够的重视。

Maria Huerta-Fontela 等^[26]研究了自来水厂的传统工艺对在原水中检测出的 35 种 PPCPs 的去除效果,发现混凝、过滤对 PPCPs 的去除率较低,加氯和臭氧氧化对其中的 20 种 PPCPs 有很好的消除作用,颗粒活性炭能高效吸附一些疏水性的 PPCPs,但是仍然有 5 种 PPCPs 在水厂出水中被测出,尽管现有工艺对这 5 种物质的去除率在 95% 以上。

CP(cyclophosphamide)是一种典型的 PPCPs,传统的生物法对 CP 的降解率仅为 17%。Wang 等^[27]详细研究了纳滤对其的去除效果,选用了 Desal5 DK 纳滤膜(截留分子量 150~300 Da)进行配水试验。CP 属于亲水性较强的化合物,在 pH=6~7 时为电中性,分子量也较低,NF 对其的截留率约为 40%;当改变进水浓度、离子强度和操作压力时,对

截留性能影响不大,但对水源改变时,有较大的影响,如用纳滤直接处理 MBR 出水中的 CP,其去除率可高于 60%。

Yeomin Yoon 等^[28]将 52 种 EDCs 和 PPCPs 按照物理化学特性划分为 2 大类,一类为极性、不易挥发、亲水性化合物,发现纳滤膜对这一类化合物截留率较低,截留性能一般在 44% ~ 93%;另外一类为极性弱、较易挥发、疏水化合物,纳滤膜对这类化合物的截留率高于前一类(大多数化合物在产水中检测不到,除了对 α and β -BHC 截留率大于 30%,对 hydrocodone、metolachlor 截留率小于 30%,对 musk ketone 截留率大于 50% 之外)。并认为化合物的疏水性、分子大小是影响纳滤膜截留性能的主导因素。

5 对生物可同化有机碳的去除

生物稳定性是指饮用水中可生物降解的有机物支持异养菌生长的潜力;生物可同化有机碳(AOC)是指最能被细菌利用并直接合成细菌体的有机物,已被广泛应用于鉴定饮用水的生物稳定性,已经有研究表明 AOC 在 50 ~ 100 μg (乙酸碳)/L 时水质能达到生物稳定,当 AOC 小于 10 μg (乙酸碳)/L 时,异养菌几乎不能生长。近年来国内的研究者对纳滤膜去除 AOC 的研究做了大量的工作。

徐悦等^[29]选用芳香族聚酰胺 TMN 型纳滤膜,测试到对 TOC 和 UV_{254} 的去除率达到 95% 以上,对 AOC 去除率平均在 60% 以上。王磊等^[30]采用臭氧活性炭 + NF 工艺对 AOC 的去除进行分析,系统入水的 AOC 质量浓度平均为 65 $\mu\text{g}/\text{L}$,经过臭氧后水中的 AOC 有所增加,平均为 70 $\mu\text{g}/\text{L}$;生物活性炭对 AOC 去除率大约为 42%,生物活性炭产水进入纳滤系统,此时纳滤对 AOC 的去除率仍然大于 45%。整个处理工艺对 AOC 的平均去除率在 65% 左右,纳滤产水的 AOC 质量浓度稳定在 20 $\mu\text{g}/\text{L}$,说明经纳滤膜处理过的饮用水有较好的生物稳定性。Escobar 等^[11]选用 TFC-S 纳滤膜,研究其对被污染地下水中生物可同化有机物的去除效果,结果表明, $\text{pH} = 7.5$ 时,去除率高于 90%,在 $\text{pH} = 5.5$ 时去除率大于 75%。

龙小庆等^[31]研究表明,对于地表水源,纳滤膜对经活性炭过滤后水中 AOC 的去除率大于 80%;对于地下水源,纳滤膜对活性炭过滤的 AOC 的去除率大于 96%,大大提高了饮用水的生物稳定性。

6 对微囊藻毒素的去除

近年来,由水体富营养化造成的水危机事件爆发频率增加,蓝藻爆发是此类水危机事件中典型特征。而由藻细胞死亡后释放到水体中的藻毒素如微囊藻毒素对人类危害极大,具有致癌和对特定酶系统活性抑制的双重作用,并且这类物质具有水溶性、分子质量小,很难被传统的混凝、过滤工艺去除,关于如何消除藻毒素的问题也正受到更多的关注。

国内赵勇等^[32]研究了用 PVC 材料超滤膜对 2 种微囊藻毒素(MC)的去除效果,发现进水 MC-RR 和 MC-LR 质量浓度分别为 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,运行 6 h 后,超滤膜对其的截留率从初始的 26% 和 42% 降低到 2% 和 20%,去除效率较低。Teixeira 等^[33]研究了采用气浮过滤加纳滤联合工艺对水体中微囊藻毒素的去除,纳滤膜采用 NFT50 型,研究结果表明,在 pH 为 7.5 时,纳滤对 MC 的去除率为 100%,且与纳滤系统的回收率变化无关,认为主要原因是因为微囊藻毒素的分子直径较大,且带有负电性。

对于蓝藻产生的 2 种藻毒素,分子质量较小的藻毒素 ATX-a 的去除机理是静电排斥和位阻效应,对于分子质量较大的微囊藻毒素去除主要是位阻效应,且当给水中增加钙离子时,纳滤对带正电荷的藻毒素 ATX-a 的截留率会升高,原因是钙离子的正电荷抵消了膜表面的部分负电性^[34]。

7 对致突变性生物指标的去除

Ames 试验结果一般可作为水体中致突变性化合物的表征指标,考察纳滤对这一综合指标去除作用的研究并不多见。国内杨玉楠等^[35]为选择饮用水深度净化的主体工艺,以 COD_{Mn} 、 UV_{254} 作为水质参数,以 Ames 试验这一致突变性的生物活性指标分别对超滤、纳滤和反渗透膜法的深度净化的效能进行分析评价。实验结果表明,NF 膜和 RO 膜对饮用水中 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和致突变物质有良好的去除,产水 COD_{Mn} 质量浓度都在 0.5 mg/L 以下,去除效率在 50% 以上,对 UV_{254} 的去除率为 75% ~ 100%。Ames 试验结果均为阴性,且 NF 膜处理效果好于 RO 膜处理,表明纳滤膜对构成致突变物质的截留性能好于反渗透膜。而 UF 膜对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 的去除效率不高,分别在 12.5% ~ 49% 及 20% ~ 36%,并且 Ames 试验结果为阳性,表明 UF 膜去除水中微污染有机物的效果较小,仍有致突变

性的残留,因此一般不能单独作为饮用水深度净化除有机污染物的主体工艺,但在水源具备一定清洁条件的情况下除外。

8 结语

综上所述,纳滤膜技术是去除饮用水中微量有害有机物的有效方法,已经得到了业界的广泛认同。研究者们全方面对纳滤膜截留微量有机物的性能和机理进行了探索,可以概括为:膜表面物化特征(表面形貌、膜面 Zeta 电位、表面极性、亲疏水性等)、溶质特征(分子质量、分子质量分布、溶质的分子粒径、电荷、疏水性参数等)、溶液物化特性(浓度、离子强度、pH 等)、操作状态(压力、错流速率、温度、操作时间等)及膜污染与清洗方法等方面^[2]。这些研究为纳滤膜技术在净水领域的应用提供了丰富的理论依据。

但由于纳滤膜技术尚在迅速发展阶段,在饮用水净化应用领域的大规模推广也刚开始,仍需要积累经验。现阶段影响纳滤膜技术推广的几个主要问题是:①纳滤膜的筛选;②膜单元及组合工艺优化;③膜污染的预防和清洗方式;④浓水的利用与处理;⑤成本与水价。随着我国国民经济的不断发展、城乡居民健康意识的提高,以及纳滤膜制备与应用技术的成熟与发展,纳滤膜技术在饮用水净化领域的规模化推广步伐将会进一步加快,在保障饮用水健康方面将会起到重要的作用。

致谢:感谢浙江大学孙志林教授,浙江工商大学吴礼光研究员,膜与水处理技术教育部工程中心的张林、程丽华副教授在本文形成过程中提出的建议、意见,以及对论文多次修改所做贡献。

参考文献

- [1] Verliefde A, Cornelissen E, Amy G, *et al.* Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146(1): 281 - 289.
- [2] 张立卿, 王磊, 王旭东. 纳滤膜物化特征对膜分离及膜污染影响研究 [J]. *水处理技术*, 2009, 35(1): 24 - 28.
- [3] Lin YL, Chiang PC, Chang EE. Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration [J]. *Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2): 20 - 29.
- [4] Vedat Uyak, Ismail Koyuncu, Ibrahim Oktem, *et al.* Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes [J]. *Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 789 - 794.
- [5] Chalati R, Ratasuk, Chawalit Ratanatamskul, Nopawan Ratasuk. Removal of haloacetic acids by nanofiltration [J]. *Environmental Sciences*, 2009, 21(1): 96 - 100.
- [6] 薛罡, 刘亚男, 何圣兵. 臭氧活性炭、纳滤联用制取优质饮用水 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(S1): 73 - 77.
- [7] Yang J S, Yuan D X, Weng T P. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O₃/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan [J]. *Desalination*, 2010, 263(1/2/3): 271 - 278.
- [8] 王毅力, 娄敏, 石宝友, 等. 微涡旋絮凝·逆流气浮-纳滤集成工艺去除水中腐殖酸的研究之二——以聚合氯化铁(PFC)为絮凝剂 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(5): 791 - 797.
- [9] Hyun-Shik Chang, Kwang-Ho Choo, Byungwhan Lee, *et al.* The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water [J]. *Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 1 - 12.
- [10] 魏宏斌, 杨庆娟, 邹平, 等. 纳滤膜用于直饮水生产的中试研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(7): 55 - 58.
- [11] Hilal N, Al-Zoubi H, Darwish N A, *et al.* A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy [J]. *Desalination*, 2004, 170(3): 281 - 308.
- [12] 程爱华, 王磊, 王旭东, 等. 纳滤膜去除水中微量邻苯二甲酸酯的研究 [J]. *水处理技术*, 2007, 33(11): 14 - 16.
- [13] Kiso Y, Kon T, Kitao T, Nishimura K. Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes [J]. *Membrane Science*, 2001, 182(1/2): 205 - 214.
- [14] 李清雪, 肖伟, 吴伟, 等. 活性炭/纳滤工艺深度处理污水厂尾水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(3): 100 - 102.
- [15] 孙晓丽, 王磊, 程爱华, 等. 腐殖酸共存条件下双酚 A 的纳滤分离效果研究 [J]. *水处理技术*, 2008, 34(6): 16 - 22.
- [16] Wintgens T, Gallenkemper M, Melin T. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology [J]. *Desalination*, 2002, 146(1/2/3): 387 - 391.
- [17] Jae-Hyuk Kim, Pyung-Kyu Park, Chung-Hak Lee, *et al.* A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: Nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation [J]. *Membrane Science*, 2008, 312(1/2): 66 - 75.
- [18] Yeomin Yoon, Paul Westerhoff, Shane A. Snyder, *et al.* Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [J]. *Desalination*, 2007, 202(1/2/3): 16 - 23.
- [19] Anna M Comerton, Robert C. Andrews, David M. Bagley. 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.
- [20] Alexander Caus, Stefaan Vanderhaegen, Leen Braeken, *et al.* Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production [J]. *Desalination*, 2009, 241(1/2/3): 111 - 117.
- [21] Pang W H, Gao N Y, Xia S J. Removal of DDT in drinking water using nanofiltration process [J]. *Desalination*, 2010, 250(2): 553 - 556.
- [22] 原盛广, 王东红, 马梅, 等. 自来水厂不同净水工艺对持久性有机物的去除效果试验研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(5): 586 - 590.

剂催化苯直接制苯酚反应体系进行观察,根据该反应级数和活化能数据得出,降低原料中 N_2O 的浓度和反应温度可有效提高反应的选择性,有利于苯酚生成。

Fe-ZSM-5 分子筛催化剂在 N_2O 为氧化剂催化苯制苯酚反应中初始活性好、选择性高,但失活速率较快,积炭的生成是催化剂失活的主要原因。王晓婷等^[2]认为失活的 Fe-ZSM-5 分子筛上存在低温炭和高温炭 2 种积炭形式,低温炭在催化剂表面的沉积导致反应初期催化剂失活,高温炭则会堵塞催化剂的孔道,从而造成反应后期催化剂的严重失活。将失活的催化剂置于 N_2O 气氛下烧炭再生后活性基本恢复。米冠杰等^[3]发现产物苯酚是积炭的前驱体,积炭过程属于苯酚深度氧化连串失活行为,通过建立在 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂上 N_2O 一步氧化苯制苯酚反应的失活动力学模型表明,苯酚的生成明显加速了催化剂失活。其他类型的含铁催化剂对苯氧化制苯酚的反应同样具有很好的催化效果。刘宁等^[4]考察了 Fe-MCM-22 分子筛上铁离子负载量对苯一步氧化制苯酚反应的影响,结果表明,当 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})=1:9$ 时,苯转化率达到 18.6%。任通等^[5]通过比较 FePO_4 、 $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{PO}_4$ 3 种催化剂分别在气相条件下催化苯制苯酚反应,结果显示,铁是反应的催化活性中心,石英相 FePO_4 的组成与同晶取代的 Fe-ZSM-5 相似。通过表征并与 Fe-ZSM-5 分子筛催化剂的研究对比分析显示, FePO_4 四面体结构在该催化反应

中具有重要作用。

2 以 H_2O_2 为氧化剂

H_2O_2 是一种易得的氧化剂,反应副产物为水,不存在环境污染问题,且原子经济性高。由 H_2O_2 氧化苯一步合成苯酚反应被认为很有希望实现工业化生产。该反应可使用的催化剂范围非常广泛,目前研究的催化剂主要有分子筛系列、氧化物系列、杂多酸系列、海泡石系列以及水滑石系列等。

2.1 分子筛系列

分子筛以其特殊的结构广泛应用于催化领域,在催化苯制苯酚反应中更是受到重视。Grieneisen 等^[6]通过实验发现,在 TS-1 分子筛催化剂的合成反应之前加入一定量的氟是形成 Si-O-Ti 的关键,制备的钛硅分子筛催化剂具有很高的活性,在以 H_2O_2 为氧化剂的环境下对苯酚具有很高的选择性。Thangaraj 等^[7]制备并比较了 TS-1、Fe-TS-1、Al-TS-1、Fe-ZSM-5、ZSM-5 的催化反应活性,发现 Fe-ZSM-5 和 Al-ZSM-5 在催化苯一步制苯酚反应中产物只有苯酚。对其中的含钛催化剂即 TS-1、Fe-TS-1、Al-TS-1 的制备工艺进行改进,应用于催化反应之后,发现产物中除苯酚外还有少量苯二酚和对苯醌,若在反应中加入适量的无机酸,反应生成的苯酚被质子化,可抑制进一步的亲电反应,有效提高苯酚的选择性。

2.2 氧化物系列

Ni、Cu、Ti、Fe、V 等过渡金属氧化物在化学工业

(上接第 26 页)

- [23] 贾媛,胡建英,孙建仙,等. 环境中的医药品与个人护理品[J]. 化学进展,2009,21(2/3):389-399.
- [24] Larsson DG, de Pedro C, Paxeus N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals[J]. J Hazard Mat, 2007, 148(3):751-7555.
- [25] Phillips PJ, Smith SG, Kolpin DW, et al. Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater-treatment-plant effluents[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(13):4910-4916.
- [26] Maria Huerta-Fontela, Maria Teresa, Galceran, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment[J]. Water Research, 2011, 45(3):1432-42.
- [27] Wang L, Albasi C, Faucet-Marquis V, et al. Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane[J]. Water Research, 2009, 43(17):4115-4122.
- [28] Yeomin Yoon, Paul Westerhoff, Shane A. Snyder, et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products[J]. Membrane Science, 2006, 270(1/2):88-100.
- [29] 徐悦,董秉直,高乃云. 纳滤膜对饮用水中可同化有机碳的去除效果[J]. 给水排水, 2006, 32(11):3-7.
- [30] 王磊,李靖平,张岩,等. 臭氧-生物活性炭-纳滤膜深度处理饮用水试验研究[J]. 给水排水, 2009, 35(8):17-20.
- [31] 龙小庆,罗敏,王占生. 活性炭-纳滤膜工艺去除饮用水中总有机碳和可同化有机碳[J]. 水处理技术, 2000, 26(6):351-354.
- [32] 赵勇,李伟英,张明,等. 超滤膜对水中微囊藻毒素去除机理及影响因素研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4):26-29.
- [33] Teixeira MR, Rosa MJ. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal[J]. Water Research, 2006, 40(19):3612-3620.
- [34] Teixeira MR, Rosa MJ. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration[J]. Water Research, 2006, 40(15):2837-2846.
- [35] 杨玉楠,李文兰,吴舜泽,等. 膜法处理工艺去除微污染有机物的对比研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6):780-783. ■