

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.155



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



膜法污水处理技术研究应用动态与未来可持续发展思考

王志伟^{a,b}, 戴若彬^a, 张星冉^a, 文越^a, 陈妹^a, 李佳艺^a

(同济大学 a. 环境科学与工程学院; b. 先进膜技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 在环境功能质量提升和碳达峰、碳中和背景下, 膜法污水处理发展面临高标准和绿色低碳处理的双重挑战。如何突破现有膜技术水通量与污染物去除效率瓶颈, 降低膜技术/工艺能耗与碳排放, 支撑膜法污水处理技术未来可持续发展, 是亟需关注和思考的问题。近年来, 膜法污水处理在膜分离过程原理、抗污染膜材料制备、膜工艺创新及工程应用等方面取得了长足进步, 并逐步向材料设计精准化、膜界面功能化、工艺绿色化的方向发展。围绕高性能膜材料制备、膜技术/工艺的功能拓展、膜的可持续利用以及膜工艺绿色低碳发展等4个方面综述了相关研究进展, 并对膜法污水处理技术可持续发展进行了总结和展望。在未来多目标需求背景下, 膜法污水处理技术应向多功能拓展、选择性分离、定制化分离与绿色化发展等方向迈进, 以实现膜法污水处理技术的可持续发展。

关键词: 污水处理; 高标准处理; 可持续发展; 膜材料; 功能拓展

中图分类号: TU703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2022)03-0086-18

Recent advances and overview on sustainable development of membrane-based wastewater treatment technology

WANG Zhiwei^{a,b}, DAI Ruobin^a, ZHANG Xingran^a, WEN Yue^a, CHEN Mei^a, LI Jiayi^a

(a. School of Environmental Science and Engineering; b. Advanced Membrane Technology Center,

Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: The development of membrane-based wastewater treatment technology faces two challenges, i. e. : (i) improvement in the environment quality requires high-standard treatment, and (ii) carbon emission peak and carbon neutrality calls for green and sustainable techniques. Under such circumstances, methods to break the bottleneck of water permeability and pollutant removal efficiency trade-off, to reduce the energy consumption and carbon emission of membrane technology, and to stimulate the sustainable development of membrane-based wastewater treatment are of great significance. Recently, remarkable progress in membrane-based wastewater treatment has been achieved in terms of membrane separation fundamentals, antifouling membrane preparation, membrane process innovations, and engineering

收稿日期: 2021-07-05

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0408200); 国家自然科学基金(51838009)

作者简介: 王志伟(1980-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事膜法污水处理与资源化研究, E-mail: zwwang@tongji.edu.cn.

Received: 2021-07-05

Foundation items: National Key R & D Program of China (No. 2019YFC0408200); National Natural Science Foundation of China (No. 51838009)

Author brief: WANG Zhiwei (1980-), PhD, professor, doctoral supervisor, main research interests: membrane-based wastewater treatment and resource recovery, E-mail: zwwang@tongji.edu.cn.

applications. Current efforts have been dedicated to precise design of membrane materials, functionalization of membrane interface, and process greening transformation. In this work, recent research progress has been reviewed in terms of functional extension of membrane technology/process, design of high-performance membrane materials, sustainable utilization of membranes, and green development of membrane processes. Further analysis and discussion on future development are also presented. In the context of future multi-target needs, multi-functionalization, selective and customized separation, and green development are worthy of in-depth research for promoting the sustainable evolution of membrane-based wastewater treatment technology.

Keywords: wastewater treatment; high-standard treatment; sustainable development; membrane materials; functional extension

污水处理与再生利用是全球应对水资源危机、控制水体污染的重要途径^[1-3]。膜法污水处理技术由于具有出水水质好、固液分离效率高、占地面积小等优点^[4-6],已成为污水处理与再生利用的主流技术之一^[7-8],得到了广泛研究与关注。据《中国水处理行业可持续发展战略研究报告》,中国膜产业以每年20%以上的增长率快速发展。预计2021年中国膜工业产值将达到3300亿元以上,带动相关膜技术工程总投资逾1万亿元。

当前,水环境功能质量提升的需求驱动着高标准处理技术的持续应用,为膜法污水处理技术带来了快速发展机遇。但另一方面,碳达峰、碳中和导向下,污水深度处理与再生利用领域“呼唤”绿色低碳技术,给膜法污水处理技术带来了严峻挑战。高标准处理与碳达峰、碳中和的交织倒逼污水处理技术创新与绿色发展。因而,如何在高标准、绿色低碳的要求下实现膜法污水处理关键理论与技术创新,支撑膜法污水处理技术未来可持续发展,是膜技术领域亟需关注和思考的问题。

本文基于过去10余年膜法污水处理技术研发与应用进展,围绕高性能膜材料制备、膜技术/工艺的功能拓展、膜的可持续利用以及膜工艺创新发展等4个方面综述了膜法污水处理技术相关研究与应用动态。在此基础上对未来膜法污水处理技术发展趋势与重点方向进行分析和研判,提出膜法污水处理技术需要攻关的重点方向,以推动膜法污水处理技术的可持续发展。

1 膜法污水处理技术相关研究与应用动态

在过去10余年,膜法污水处理技术得到了快速发展和应用。一方面,膜法污水处理技术研究呈现蓬勃发展态势。膜法污水处理技术集中在膜基础理论、新型膜材料、膜污染及其控制、膜清洗、膜工艺等方面开展了大量研究(图1),同时,呈现出与材料、

化学、生物等学科深度融合的特征,创新性成果不断涌现。另一方面,膜法污水处理技术得到了快速规模化工程应用。据不完全统计^[9],目前,中国膜生物反应器污水处理工程(≥ 1 万 m^3/d 规模工程)累计处理规模超过2000万 m^3/d 。据《中国水处理行业可持续发展战略研究报告》估算,工业废水膜法处理工程累计处理规模逾3600万 m^3/d 。中国一跃成为膜法污水处理技术研究最为活跃、应用市场最为广阔的国家。膜法污水处理技术在市政污水处理、工业废水处理等领域扮演着重要角色。

1.1 高性能膜材料制备

膜材料是膜法污水处理工艺的核心,对于污水处理效果、工艺经济性能等具有重要影响。对于微滤和超滤(MF、UF)膜而言,抗污染性能优越、寿命长的膜材料是研究的重点。尤其是在膜制备工艺相对成熟、膜机械强度得到有效解决的情况下,膜材料的抗有机污染、抗生物污染及其长期运行稳定性是关注的焦点(图2)。对于高压纳滤、反渗透(NF、RO)膜而言,寻求打破过滤性能-选择性相互制约的膜材料始终是研究的热点之一。此外,由于膜法污水处理中的高压膜一般直接采用商业脱盐膜,其设计标准面向盐分的高效脱除^[2],而不是微污染物去除,因而在微污染物去除率方面不一定理想,这就增加了有毒有害微污染物超量排放或水回用的风险,对环境和人体健康造成严重威胁,因而研制面向微污染物截留的高压膜是研究的重点方向之一。正渗透膜材料一度成为研究的热点之一,研制具有低浓差极化特性的高通量、高截留正渗透膜材料是研究的重点。此外,电渗析技术中离子交换膜的设计除了常规的抗污染、抗结垢等要求外^[10-11],其在水处理过程中对特征污染物的去除效果及对不同离子间的选择性也逐渐受到关注^[12-14]。膜蒸馏技术在过去十年间发展也十分迅速,研制抗污染、抗结垢、抗润湿的膜材料是推动膜蒸馏技术发展的关键。

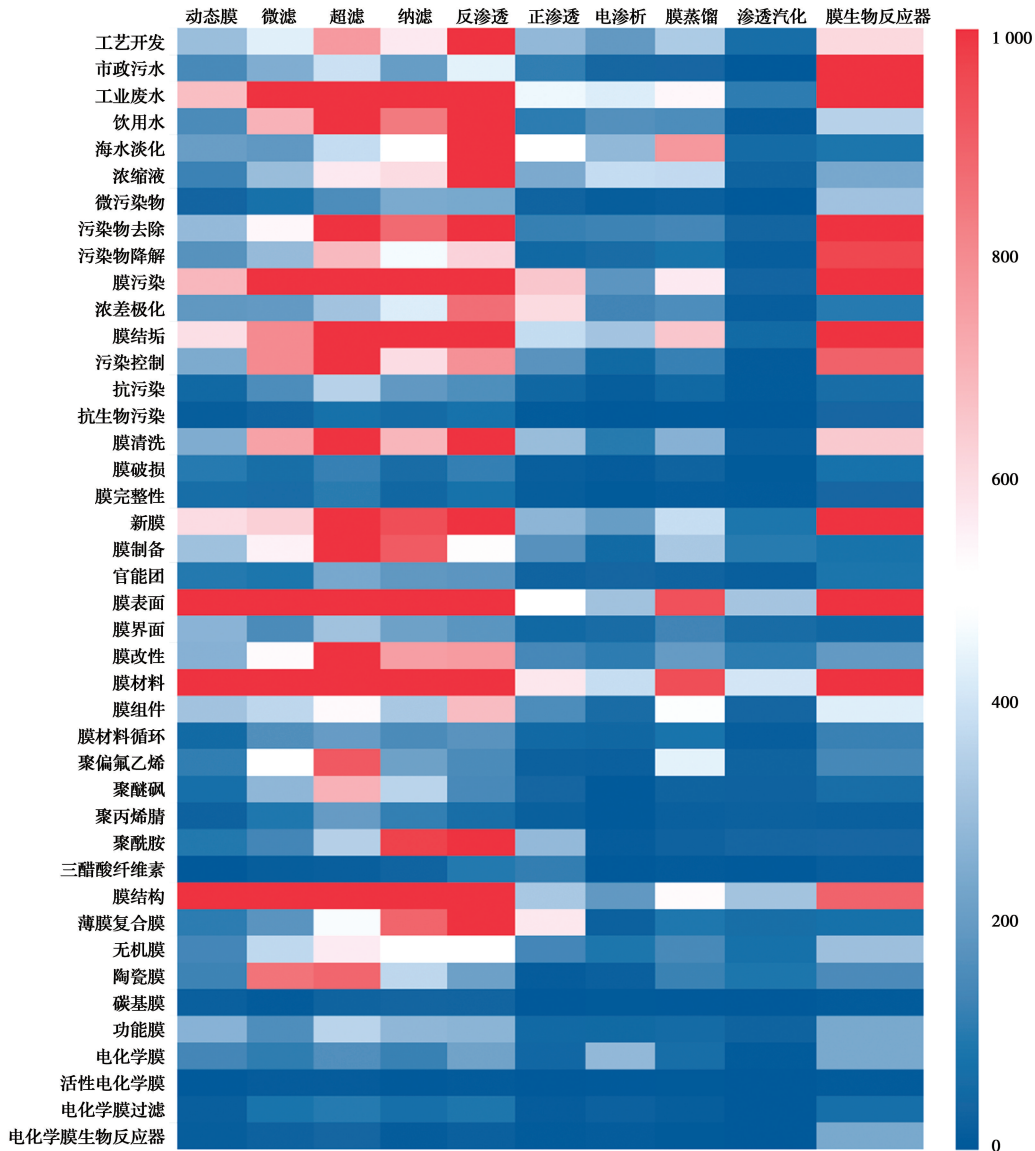


图 1 近 10 年膜法污水处理技术研究热图(基于 Web of Science 近 10 年发表论文数据统计绘制)

Fig. 1 Research heatmap of membrane-based wastewater treatment technology during recent ten years (data were collected from publications in the Web of Science)

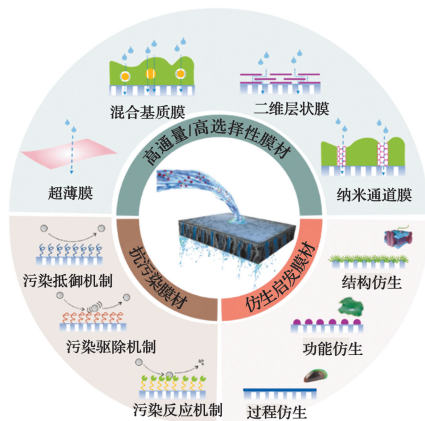


图 2 高性能膜材料研究示意图

Fig. 2 Schematics of high-quality membrane materials research

1.1.1 抗有机污染与抗生物污染膜材料 抗污染膜材料研制在过去 10 余年快速发展。表面涂覆/接枝、功能材料掺杂/共混等抗污染改性方法得到了广泛研究^[15-17]。近年来,借鉴自然界中生物的功能、结构和过程实现抗污染改性,通过仿生和生物启发方法获得具有抗污染物黏附、滋生的抗污表面是抗污染膜材料研制的热点(图 2 和表 1),如受细胞膜非对称结构启发的表面偏析法^[18]、受荷叶效应启发的自清洁光滑抗污表面^[19]、受沙漠昆虫皮肤启发构建的亲疏水梯度表面^[20]等。以受荷叶和鱼鳃结构启发的多级结构 PP 膜制备为例,通过诱导微/纳米 SiO₂在膜界面上有序生长,能够有效增加膜表面湍流度、减低膜表面成核倾向,实现高渗透通量下

(23.0 kg/(m²·h))长期抗污染、抗润湿效果^[21]。此外,污染物与膜面的作用机制研究也为抗污染膜材料制备指明了方向。在官能团与污染物相互作用研究中发现,-COOH虽然亲水、且带负电(在污水处理近中性pH值范围内),但在实际污染中由于与无机离子络合以及与污染物的氧桥作用,并没有表现

出优异的抗污染性能^[22];而如果用无机离子将-COOH遮蔽,膜的抗污染性能则恢复^[23],利用Ca²⁺屏蔽TFC膜面的-COOH可对海藻酸钠提升约50%的抗污染效率^[23]。此外,与-COOH相比,含有-OH官能团的膜面展现出更加优异的抗污染性能^[24]。

表1 仿生和生物启发抗污染膜制备进展

Table 1 Progress of biomimetic and bio-inspired antifouling membrane materials

基膜/应用	分类	改性方法	抗污染效果	抗污染机理/思路	文献
聚丙烯(PP)/膜蒸馏	功能仿生	PP膜表面诱导微/纳米SiO ₂ 在膜界面上有序生长,并用氟硅烷修饰该结构	高渗透通量23.0 kg/(m ² ·h)条件下、多次循环使用后表面无盐结晶	受荷叶梯度表面、鱼鳃梳状结构启发,增加膜表面湍流度,减低表面成核倾向	[21]
聚丙烯腈(PAN)/微滤	功能仿生	电纺丝法共混制备H-PAN/GO膜	处理油类污染时,通量恢复率约99%	受蜘蛛丝纺锤结构的启发,通过提升膜面微结构Laplace压力差实现小颗粒油污的团聚和去除	[25]
聚偏氟乙烯/微滤	功能仿生	利用层层自组装在基膜表面构建海藻酸钠-Cu ²⁺ 功能层	处理油类污染时,通量恢复率88.3%;200 d运行后,膜面依然保持水下超疏油性能(接触角163°);大肠杆菌抑菌率99.1%	利用天然海藻酸钠获得超亲水改性膜,并通过Cu ²⁺ 实现了生物污染控制	[26]
聚丙烯/纳滤	功能仿生	通过单原子层沉积法在基膜表面沉积ZnO纳米棒	分别抽滤荧光假单胞菌和枯草芽孢杆菌72 h后,改性膜面对细菌吸附量较少,且多为死细菌,细菌形貌遭到破坏	利用高长宽比的纳米柱对细菌的接触杀菌以及Zn ²⁺ 的释放杀菌双重机制实现生物污染控制	[27]
聚醚砜/超滤	过程仿生	利用嵌入膜结构的茶儿酚基团与ZrO ₂ 实现生物矿化反应获得结构有序的有机-无机复合功能层	死端过滤牛血清蛋白后膜面没有吸附	利用生物矿化反应实现膜结构优化和抗污染改性	[28]
聚丙烯/微滤	过程仿生	利用聚多巴胺作为仿生物黏合剂在膜面引入碘和PVP的复合体	经过28 d的牛血清蛋白粘附实验后膜面较干净;金黄色葡萄球菌抑菌率99%	利用仿生黏合法引入特殊官能团实现膜面抗污染改性	[29]
聚乙烯/微滤	过程仿生	将能产生信号分子淬灭剂的细菌封装在膜体内	80 d长期运行实验显示生物膜的滋生得到有效控制	从生物膜生长机制入手,通过对微生物群间信号因子的干扰和破坏抑制生物膜的生长	[30]
聚醚砜/微滤	结构仿生	通过共混方式同时引入亲水PEO和疏水PDMS链段	污染物为牛血清蛋白时,通量恢复率>90%	受细胞膜偏析自组装启发,引入疏水链段易于疏水液滴的迁移;引入亲水链段降低污染物与膜表面的非特异性相互作用	[31]
聚氯乙烯-聚丙烯腈-聚(4-苯乙烯磺酸钠)/超滤	结构仿生	通过静电沉积方式引入两性离子	在污染物为蛋白时,运行1 h后通量保持在初始通量93%;污染物为大肠杆菌时,膜面粘附量低于10%	受细胞膜外两性离子抗黏附启发,在膜面引入两性离子获得抗污染效果	[32]

在实际长期运行过程中,微生物在膜表面的滋生所导致的生物污染是膜法污水处理工艺面临的挑战,而制备抗生物污染膜是控制生物污染的核心手段之一。相对于物化防御和驱除机制,通过抗菌剂的释放或接触造成微生物损伤的主动抗污染改性机

制更加高效^[15]。膜面或膜体中负载的金属纳米颗粒(如银^[33]、铜^[34]和锌^[35]等)能够通过释放金属离子改变细胞膜的渗透性,并可诱导胞内的氧化应激行为形成活性氧,造成细胞死亡和生长抑制;而基于接触损伤机制发挥抗菌效能的方法,可以有效避免

释放型抗菌剂依赖药剂持续释放的问题以及释放可能引起的环境风险,因而在抗生物污染膜制备方面具有显著优势。Zhang 等^[36-38]基于主动接触杀菌策略,利用季铵盐(QAC)对微生物的接触损伤-应激诱导机制,制备了一系列基于 QAC 共混和表面接枝的抗污染 QAC/PVDF MF 膜,在处理市政污水的膜生物反应器(MBR)系统中,其污染速率显著降低(0.29 kPa/d),远低于对照 PVDF 膜的 0.91 kPa/d^[39]。同样,自然界中精巧的抗菌结构和方法也启发了抗生物污染膜改性。一些昆虫翅膀表面高长宽比的纳米柱能够直接捕捉和杀死表面黏附细菌,类似形貌的纳米材料已经被应用于膜抗污染改性^[40];微生物种群间的信号传递是生物膜形成和生长的关键因素,利用膜面负载的猝灭剂屏蔽信号能够有效控制膜面生物膜的滋生^[41]。

1.1.2 不断突破水通量和截留率相互制约的高性能膜材料 水通量和截留率之间的制衡关系(Trade-off)严重制约了膜材料的性能提升(图 3(a)),也是膜法污水处理膜材料所面临的共性问题,如何打破这一 Trade-off 现象是目前国际上的研究前沿和热点。Tan 等^[42]在 Science 上发文报道,通过在水相中添加大分子的聚乙烯醇去结合水相哌嗪(PIP)单体,能调控水相单体扩散的速率,从而形成表面具有图灵结构的聚酰胺薄膜复合(TFC)NF 膜,水通量得到大幅提高,盐截留率保持稳定(图 3(b))。此外,近期 Ma 等^[43]研究发现,界面聚合过程中,界面局部溢出的纳米气泡(通常是 CO₂)会对反应有显著影响,是 RO 膜峰谷结构的主要致因,通过

调控纳米气泡的形成,能显著提升 TFC 膜的分离性能。

多孔支撑层的结构和表面特性也会显著影响 TFC 膜表面聚酰胺层的形成和性能^[44-45],通过在基膜和聚酰胺层之间引入中间层,既能通过影响界面聚合情况优化聚酰胺结构,又能利用“沟壑”效应增加聚酰胺层过水位点(图 3(c)),从而打破聚酰胺膜截留率与水通量的 Trade-off^[46]。最近,Karan 等^[47]在多孔支撑层上预覆氢氧化镉纳米线中间层,并在中间层上界面聚合制备了厚度为 10 nm 的聚酰胺层。这一均匀、平滑的纳米线中间层为形成超薄、无缺陷聚酰胺层提供了良好的反应场所,显著提高了膜的溶剂通量。同时,Wang 等^[48]采用纤维素纳米晶作为中间层以制备 TFC NF 膜,这一亲水中间层能储存水相单体并调控界面聚合反应速率,形成低交联度的聚酰胺层。其制备所得的 NF 膜通量可达 34 L/(m·h·bar),硫酸钠截留率 > 97%。Yang 等^[49]将单宁酸-铁复合物作为预覆中间层制备高性能 TFC NF 膜,该中间层相比于原本的基膜具有更小的表面孔径,能防止界面聚合形成的聚酰胺生长进入基膜膜孔,同时,更光滑的中间层表面能更好地避免缺陷的产生。此外,还有研究者^[50-51]将碳纳米管作为中间层,制备了 NF 膜和正渗透膜,均取得了理想的水通量和盐截留率。

另外,通过在界面聚合过程中引入纳米颗粒,制备薄膜纳米复合(TFN)聚酰胺膜,能在增加膜水渗透性的同时维持膜的盐截留率,也可解决传统 TFC 膜水渗透率和盐截留率的 Trade-off 问题(图 3(d)、

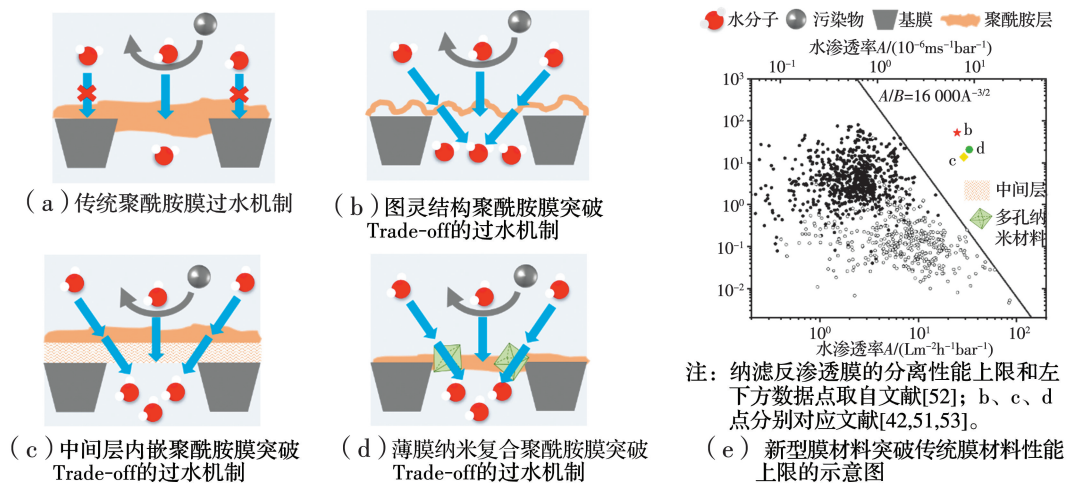


图 3 突破水通量和截留率相互制约的高性能膜材料与过水机制

Fig. 3 Water transport mechanisms of high-performance membrane materials for breaking the Trade-off between water permeance and solute rejection

(e)^[52-54]。一般而言,TFN膜制备的关键是纳米颗粒的均匀分布,若纳米颗粒分散不佳而团聚,易使膜产生缺陷,制约TFN膜的分离性能。近些年,随着新型纳米材料的不断研发,为TFN膜的发展注入了新的动力^[55-56]。如源于细胞膜的水通道蛋白,其理论水通量比商业RO膜高2~3个数量级,且对溶质(包括H⁺)的截留率接近100%^[57-59]。另外的一些合成通道或多孔材料也被用于合成高性能膜,如自组装人工水通道^[60]、碳纳米管^[61-63]、金属有机框架化合物(MOFs)^[64-67]、氧化石墨烯^[68-70]、二硫化钼纳米片^[71-72]等,其自身强大的过水性能有望大幅削减膜法水回用能耗^[73]。

1.1.3 利用纳米水通道调控膜的性能 对于具有孔道的纳米材料,其内部传质特性与聚酰胺膜完全不同^[74]。以碳纳米管为例,在碳纳米管中,随着水分子持续充满碳纳米管,会在管内形成连续的一维水分子单链,而碳纳米管内表面是非极性的,水分子与管壁之间几乎无摩擦作用力,因此水分子可以快速滑过碳纳米管^[75],且另有研究^[76]发现,随着碳纳米管直径的减小,水分子的滑移距离成倍增加。可见,若能使多孔纳米材料的孔道作为膜的主要过水通道,能显著提升膜的水通量。并且,当纳米材料孔道成为膜的主要过水通道时,膜对污染物的选择性将取决于纳米材料的孔道性质,即通过适当选取纳米材料能定制膜的选择性。

Dai等^[77]在界面聚合制备过程中原位引入亲水多孔的金属有机框架材料MIL-101(Cr),构建了亲水纳米水通道内嵌的TFN聚酰胺NF膜。通过多种盐截留、纳米材料与膜表面电位、金纳米颗粒过滤与透射电子显微镜(TEM)截面表征等手段,证明MIL-101(Cr)的亲水通道主导了整体膜的传质。亲水多孔纳米材料的引入使其水通量相较于传统NF膜提升了130%,且同时提升了其对疏水内分泌干扰物的截留率,有效提升了其对水/内分泌干扰物的选择性,在污水处理与回用领域具有很好的应用前景。进一步地,在MIL-101(Cr)纳米水通道的配位不饱和金属中心接枝了乙二胺,使其具有外部羧基、内部氨基的双电性结构^[78]。双电性纳米水通道也能主导TFN膜的分离性能,改性膜对荷正电和荷负电药物(PhACs)均有优异的去除效果。纳米水通道外侧的羧基对负电PhACs的排斥能高于内部孔道的氨基,而对正电PhACs的排斥能主要由孔道内的氨基贡献。

此外,纳米水通道不仅可通过纳米材料内部孔道来构造,非多孔纳米材料也能在聚酰胺层内形成纳米水通道。通过在基膜上预先负载亲水的银纳米颗粒,在界面聚合过程中,亲水银纳米颗粒附近能吸附一层水相薄层,油相单体均苯三甲酰氯(TMC)在其附近易发生水解,从而在界面聚合过程中于银纳米颗粒和聚酰胺层之间形成纳米级的空腔,即纳米水通道^[79]。银纳米颗粒周围的纳米水通道能显著提升RO膜的水通量和对氯化钠、硼和微污染物的截留效果。不过,若纳米颗粒是疏水的,则难以在其周围和聚酰胺之间形成纳米水通道^[80],因此,若欲在聚酰胺膜内形成纳米水通道,多孔的疏水/亲水纳米材料或无孔的亲水纳米材料均在选用之内。

1.1.4 基于影像组学和人工智能的膜材料3D打印 传统的膜材料制备方法通常基于理论推测和经验观察,难以实现其精准设计,近些年兴起的3D打印技术为膜材料未来的精准设计提供了广阔空间。3D打印是以数字模型文件为基础,通过程序控制来进行材料精细制造的技术,有望在膜材料制造和人工智能之间搭建重要桥梁。

膜材料精准设计的前提是对膜材料构效关系具有深入的理解并建立可靠的物理、数学模型关系。例如,基于TEM图像三维重构能获得聚酰胺膜皮层结构的精细三维结构,通过反应条件控制等能解析聚酰胺层表面结构与其过水性能的关联^[81];采用金纳米颗粒过滤联合TEM能可视化膜截留层上的有效过水位点^[82];抑或进行严格的单因素变量试验,探究膜内单一结构的改变(如基膜的孔径)与膜过水、截留性能的关系^[44]。

膜材料精准设计的基础是正确选择底层化合物。通过现有化合物及其对应的膜材料性能机器学习算法,能预测、筛选可打破分离膜性能上限的化合物^[83],同时,机器学习也能用于指导RO膜等其他膜材料的设计^[84]。不过,目前在机器学习中用于训练的案例大多是实际的经验案例,在利用其优化一种膜材料前仍需进行大量的前期学习案例积累。未来,待分子模拟的手段更加成熟、精度更高后,可将分子模拟的结果用于机器学习算法的训练,从而实现膜材料制备底层化合物的高效筛选。总之,通过深度学习算法对高性能复合膜材料的顶层设计,有望实现对高性能膜材料创新的智能化控制。

膜材料精准设计的实施关键是3D打印设备的精度及方法。目前市面上的3D打印主要是运用粉

未状金属或塑料等可黏合材料来逐层打印构造物体,商业化精度最高限制在微米级^[85]。由此可知,目前用传统 3D 打印思路仅能精准设计微米级别的膜材料,例如, Lv 等^[86]用含有纳米二氧化硅的聚二甲硅氧烷墨水打印多孔微滤膜,其孔径为 370 μm ,水通量为 23 700 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,油水分离效率为 99.6%。此外,聚砜也可用于微米级别膜材料的 3D 打印,由此制备得到的超疏水膜(水接触角 161°)对正己烷/水的分离效率可达 99%^[87]。对于纳米级别的膜材料,需要进一步提高 3D 打印精度^[88],或者转换思路,采用其他 3D 打印策略进行材料结构构筑。香港大学汤初阳教授和美国康涅狄格大学 McCutcheon 课题组先后提出采用电喷涂反应单体手段从纳米级别精确调控聚酰胺层的结构^[89-90],从而实现聚酰胺 RO 膜在纳米尺度下的 3D 打印构筑,为未来膜材料在纳米尺度下的精细设计提供了借鉴。

1.2 膜技术/工艺的功能拓展

在膜法污水处理工艺中,膜往往起到的是固液分离作用,并不具备污染物转化的功能。以 MF 膜和 UF 膜为例,尽管能实现对悬浮颗粒物、胶体、细菌等污染物的高效截留,但对有毒有害微污染物的截留极其有限^[91]。因此,将膜分离技术与生物处理工艺、催化氧化工艺等工艺耦合可以拓展膜技术的功能,在固液分离(溶质-溶剂分离)过程中实现对物质的转化和去除(图 4)。尤其是在低压膜领域,将膜分离技术与其他工艺结合具有巨大发展潜力。

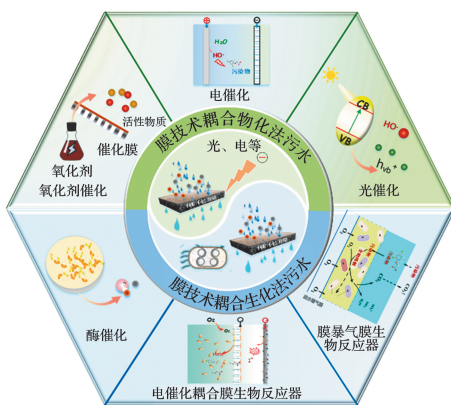


图 4 膜技术/工艺的功能拓展示意图

Fig. 4 Schematics of function extension of membrane technology/process

1.2.1 膜生物耦合集成高标准处理工艺 在膜法污水处理中,最常见的膜功能拓展仍是与生物法耦合,如膜生物反应器(MBR)技术。基于微生物的代

谢特性,与微生物耦合能赋予膜分离体系一定的微污染物降解性能^[92]。在 MBR 技术研究领域,中国在反应器设计、运行优化、膜污染机理、膜污染控制等方面取得了丰硕成果^[93-94],为 MBR 技术在污水处理领域的应用提供了理论与技术支持。目前,有关 MBR 设计已经纳入新修订的《室外排水设计标准》(GB 50014—2021),为进一步规范 MBR 工艺设计提供了标准依据。

为进一步保障工艺出水质量,在市政污水深度处理与回用中,MBR 常和高压膜联用。其中,MBR 发挥预处理的功能,而高压膜实现污水的深度处理。现有研究^[95]表明,与传统活性污泥法——MF 分置式预处理相比,MBR 作为预处理能使后续高压膜得到更为稳定的出水水质,且高压膜运行膜通量提高了 30%。在高压膜的选择上,相比于 NF,RO 虽然理论上出水各类物质去除率更高,但存在过度净化的风险,使其产水作为饮用水之前可能还需额外添加矿物质。此外,由于 RO 对盐去除率显著高于常规 NF,使 RO 膜两侧渗透压差较大,于热力学角度限制了 RO 的最低能耗^[17]。可见,在污水处理与回用中,基于盐截留率低、微污染物截留效率高的选择性 NF 膜^[96],采用 MBR-NF 串联体系是保障污水处理品质和效率的有效手段。

1.2.2 膜分离耦合催化 在膜的功能拓展上,耦合电催化在污水处理中具有较大的实施潜力。制备复合电极材料的导电低压膜分离材料,利用电化学高级氧化所产生的活性氧物质降解有毒有害污染物,能使低压膜也具备较好的微污染物去除能力^[97-98](图 5)。Zheng 等^[98]基于相转化法制备了 PVDF-不锈钢丝网导电复合膜,构建了阴极电化学膜过滤系统(EMF),利用电促界面铁循环,实现了抽吸传质增强的对氨基苯磺酸高效降解。此外,还可考虑将电极内置于低压过滤膜组件中,保护电极不受污水中胶体物质的污染。Zheng 等^[97]进一步制备了 $\text{TiO}_2@ \text{SnO}_2\text{-Sb}$ 阳极,与钛网阴极内置于陶瓷膜组件中,构建了电极内置式 EMF,实现了抽吸传质增强的对氯苯胺电催化降解,陶瓷膜同时有效保护电极不受胶体等污染。Fan 等^[99]将含有 CNTs 和 PANI 的混合液真空抽滤至中空纤维 Al_2O_3 陶瓷膜表面,进行高温灼烧后得到 $\text{CNTs}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 电催化无机 MF 膜,发现外加电场的引入可不同程度地增强膜的抗有机污染和抗生物污染性能,并提高膜通量。Li 等^[100]制备了阳极管式 MF 碳膜,在处理模拟含

油废水过程中,该膜展现出良好的抗污染性能以及对含油废水良好的脱色效率。Bani-Melhem 等采用 1 V/cm 的间断直流电场(供电:断电为 15 min:45 min),在 ZeeWeed-1 中空纤维 UF 膜组件外侧设置铁丝网作为阴极,考察了电化学膜生物反应器在处理模拟生活污水过程中的抗膜污染性能,与控制组相比,实验组的膜污染速率下降了 16.3%^[101]。

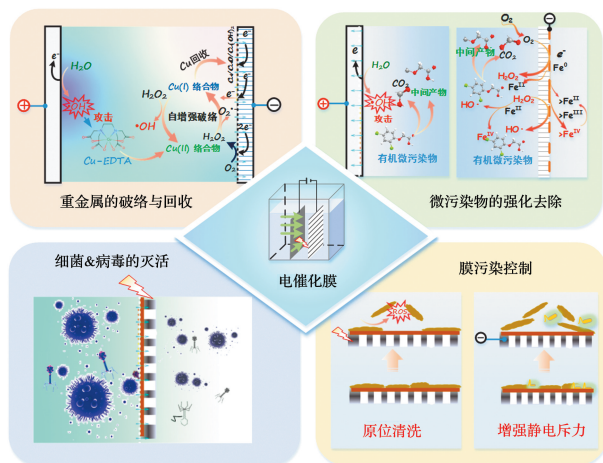


图5 膜分离耦合电催化强化污染物降解、病毒灭活与膜原位清洗示意图

Fig. 5 Schematics of membrane separation coupling electrocatalysis for enhanced pollutant degradation, inactivation of virus, and in-situ membrane cleaning

除针对性去除小分子难降解有机污染物外,EMF 还能与工业废水中某些污染物产生“联动”,达到自强化催化的效果。Li 等^[102]发现,当用 EMF 处理含铜络合物(Cu-EDTA)的模拟工业废水时,利用阳极生成的 $\cdot\text{OH}$ 攻击稳定的铜络合物会生成具有催化活性的降解中间体,中间体进一步与阴极产生的 H_2O_2 发生类芬顿反应生成大量 $\cdot\text{OH}$,诱导形成链式自强化破络过程,同时,中间体和铜离子在阴极导电膜发生还原沉淀,进而实现铜回收。此外,由于系统的链式反应特征,EMF 系统能耗显著低于文献中处理相同重金属络合物废水的其他方法的能耗。由此可见,EMF 系统不仅能实现城市污水中微污染物的去除,也能在一些工业废水处理中发挥突出的处理效果。

膜的功能复合设计不局限于电化学,耦合光催化、酶催化等亦是较为热门的研究方向^[103-104]。例如,Ni 等^[105]将 CdS/MIL-101(Cr)负载于 PVDF 膜上构建了光催化膜,在可见光照射下,通过光催化作用产生活性物种($\cdot\text{OH}$ 、 e^- 以及 h^+)原位清洗膜面污染物并局部杀菌,从而实现 CdS/MIL-101(Cr)光

催化 PVDF 膜在 MBR 中的长效运行;Lee 等^[106]将群感效应猝灭酶固定在膜上,利用其对微生物群感效应的抑制,从而显著延长了膜在 MBR 中的清洗周期。此外,也有研究发现,在膜上针对性负载催化酶,能实现对水中微污染物的催化降解^[107]。

1.2.3 电化学膜生物反应器 EMF 赋予传统低压膜降解小分子污染物的功能,而 MBR 作为污水处理领域低压膜常用工艺,也可考虑引入 EMF 系统进行功能强化。在 MBR 中引入具备电化学高级氧化与物理分离双重功能的复合低压膜,不仅活性氧对膜具有原位清洗作用,保障膜组件的稳定高效运行,电化学与微生物降解还能协同作用高效降解污染物^[108]。Chen 等^[109]在 MBR 中嵌入 EMF 并同步加入导电填料,构建了电化学膜生物反应器(EMBR),在外加电场情况下,导电悬浮颗粒、微生物和电极协同强化了磺胺甲恶唑的去除,同时,缓解了膜污染问题,抑制了抗性微生物的产生。Chen 等^[110]进一步设计制作了中试阴阳极内置式一体化电化学 PVDF 膜组件,搭建了中试 EMBR,用以强化市政污水中微污染物的去除,实现了 EMBR 从小试向中试的应用推广及其处理对象由模拟污水向市政污水转变的突破。由于 EMBR 结构紧凑、易于模块化组装、出水质量稳定、污染-清洗周期长,且对小分子难降解有机物的去除效果好,在小规模污水处理领域具有较大的应用潜力。Li 等^[111]结合电化学高级氧化与无泡曝气膜生物反应器技术构建了一种新型的电化学膜生物膜反应器(EMBR),用于处理含磺胺嘧啶的模拟微污染地表水。在电场作用下,能够有效提高磺胺嘧啶的去除效果,同时,电化学和生物之间的协同作用能显著抑制抗生素耐药性基因的产生与潜在横向迁移,降低了二次污染风险,为水环境的抗生素污染控制提供了一种高效的处理方案。

1.2.4 膜生物耦合技术的新发展 目前对 MBR 整体研究偏向于工程上的工艺组合。未来随着生物技术发展,膜生物耦合技术将实现功能的更大突破。例如,从合成生物学角度,可考虑采用模块化的合成生物学策略对 MBR 中关键微生物的核心代谢路径进行系统的优化与重构^[112],从源头优化 MBR 对污染物的降解性能,并利用 MBR 长泥龄的特性实现对目标微生物菌群的富集。此外,还可考虑对膜表面的优势污染菌群进行基因重构^[113]:例如,插入绿脓杆菌 las 群感系统基因片段,借助 LasI/LasR 蛋

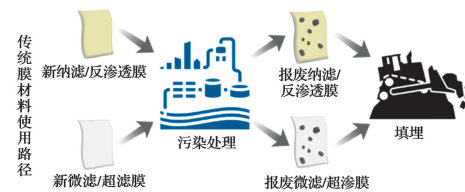
白的表达及信号分子反馈机制,实现污染生物膜生长自控;引入枯草杆菌的 bNos 基因片段,通过树胶醛糖诱导基因表达生成 NO 合成蛋白 Nos,分泌 NO,控制膜污染;在 bNos 基因片段连续放射性土壤杆菌的环氧化物酶合成基因,使细菌分泌环氧化物水解酶,降解环氧氯丙烷。

1.3 膜的可持续利用

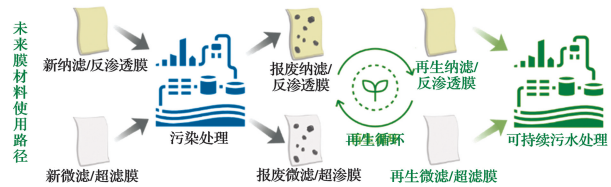
商用聚合物膜材料在历经多个污染-清洗周期后,不可避免地会达到寿命终点(RO 膜 3~7 a,低压膜 5~10 a)^[114-115],必须更换新膜才能维持工艺正常运行^[116-117],这样也会产生大量的废弃膜。到 2020 年,全球每年将会产生超过 30 000 t 的聚合物废弃膜^[118]。通常情况下,废弃膜需要按照各个国家/地区的法律法规进行处理,但几乎所有旧膜都会在垃圾场进行填埋^[119]。尽管膜材料的处理处置通常不被认为属于污水处理领域,但水处理膜材料的使用是膜法污水处理碳排放的重要一环,若能有效优化膜材料的处理处置路径,有望进一步提升膜法污水处理技术在碳达峰、碳中和背景下的竞争力。因此,为增强膜材料的可持续利用,应从报废膜的循环利用进行着手(图 6)。

报废膜的再生循环利用可分为 3 类:1) 报废高压膜的“降级”再生;2) 报废低压膜的“升级”再生;3) 报废高压膜或低压膜的“平级”再生。国际上环境、材料领域的科学家已经开始尝试在经过适当的处理后将报废的 RO/NF 膜降级为 NF/UF 膜。例如,利用聚酰胺不耐次氯酸钠清洗的特性,采用自由氯攻击法直接降级再生报废 RO 膜,当采用 $6\ 200\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}$ 的次氯酸钠浓度时,能将报废 RO 膜降级再生为 NF 膜,而当清洗强度达 $300\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}$ 时,则能将报废 RO 膜的聚酰胺层完全剥离,从而将报废 RO 膜降级再生为 UF 膜^[120]。受次氯酸钠攻击后的报废 RO 膜也可用作膜曝气生物膜反应器中的气膜,膜的气体渗透率可通过自由氯浓度和攻击时间控制^[121]。此外,还有研究者^[119]提出,在自由氯攻击后通过层层组装法再生制备 NF 膜。

然而,对于到达寿命终点的低压膜(UF/MF),可考虑采用“升级”的方法来对其进行再生循环利用。在生物多聚物污染的 PES MF 膜上直接界面聚合,能得到高性能的 NF 膜,其水通量和硫酸钠截留率均高于在未污染 MF 膜上界面聚合得到的 NF 膜(最高水渗透率可达 $30\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,硫酸钠截留率约 95%)。基于此,在实际严重污染的 PVDF



(a) 传统膜材料使用路径



(b) 未来膜材料使用路径

图 6 污水处理与回用膜材料可持续使用路径探讨

Fig. 6 Pathway of sustainable reuse of membrane materials for wastewater treatment

MF 膜上,也能通过界面聚合直接制备升级得到 NF 膜,其硫酸钠截留率接近 90%,这也是将实际污染低压膜升级制备高压膜的首次研究报道^[122]。从工程实施角度考虑,直接在污染低压膜上界面聚合需预先摸索条件,且因污染层组成不同,制备得到的 NF 膜性能也不同,为保障升级 NF 膜的性能稳定性,笔者研究团队提出,通过化学清洗-聚多巴胺修复-界面聚合的三步法策略升级制备 NF 膜^[123],升级 NF 膜性能显著高于直接界面聚合法得到的升级 NF 膜,经三步法制备的 NF 膜,其硫酸钠截留率 $>93\%$,水渗透率达 $20\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 以上。

实际而言,在污水处理工程中,报废膜的平级再生与循环利用的需求较大,如膜生物反应器中低压膜到达寿命终点时面临更换的问题,此时可以考虑采用较为绿色的手段对膜材料进行再生延寿。若将延寿年化成本控制在新膜更换成本的一定比例之下(如 50%),则能在有效提升膜法污水处理技术可持续性的同时,充分调动企业循环利用膜材料的积极性。然而,目前市面上尚无有效的膜材料平级再生循环利用技术。笔者研究团队近期在膜材料平级再生循环利用技术方面取得了一定进展:针对某污水厂膜生物反应器中的报废中空纤维 PVDF 超滤膜,通过深度清洗-结构转化-再生修复策略,能将报废 PVDF 膜成功延寿,其水通量能恢复至新膜水平(新膜水通量约为 $400\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,再生膜水通量约为 $420\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,报废膜水通量约为 $40\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$),且再生 PVDF 膜出水质量与新膜相当,再生膜的抗污染性能与通量清洗恢复率

也均优于新膜,经初步核算,该报废 PVDF 超滤膜平级再生策略的年化成本小于 9 元/m²,并节省了报废 PVDF 膜的处理处置费用。

1.4 膜工艺低耗绿色发展

随着膜材料性能不断提升、膜组件迭代升级、膜污染机理认识深化、膜污染控制技术发展以及工艺运行优化,膜法污水处理工艺运行能耗快速降低,其技术经济性能不断提升。以膜生物反应器技术为例,十年前的水处理能耗在 0.6~0.7 kWh/m³,而目前其处理能耗降至 0.4 kWh/m³ 以下(国际上运行能耗最低可以达到 0.3 kWh/m³ 以下),膜生物反应器技术在污水高标准处理领域展现了非常大的竞争力。

与此同时,在资源能源短缺以及碳达峰、碳中和的大背景下,研究者们^[124-125] 开发出诸多新型低耗 MBR 工艺,包括厌氧 MBR(AnMBR)、厌氧氨氧化 MBR 等新型组合 MBR 工艺,以实现膜工艺的低耗绿色发展。在捕获市政污水中碳源的前提下,构建主流污水 AnMBR 处理技术是一种绿色处理工艺^[126]。运行温度是 AnMBR 处理市政污水效果面临的一大挑战,在低温下(<20 °C),厌氧微生物代谢活性会显著降低,影响反应器处理效能^[127]。不过,随着技术革新(如接种耐寒微生物、优化反应器构型等),研究者们^[128-129] 逐渐挖掘出了 AnMBR 在低温下的处理潜力。此外,溶解性甲烷收集问题也是市政污水处理 AnMBR 的一大难点,在市政污水低有机物浓度的进水下,产生的甲烷相当一部分会溶解在水中,随出水流失,在 30 °C 左右时,约有 >40% 的甲烷随出水流失,且温度越低,流失越严重^[130],此时甲烷作为温室气体会对环境产生不利影响。Li 等^[131] 基于氟化二氧化硅纳米颗粒构建了超疏液表面的微孔膜,在 15、25、35 °C 下均能实现甲烷饱和和进水中 90% 以上甲烷的回收。

此外,可从削减 MBR 中膜成本、降低抽吸压力等方面降低系统能耗,如采用大孔廉价材料(如涤纶网、尼龙网等),利用微生物、胶体等污染物在其上生长形成动态膜,利用泥饼层进行过滤。由于动态膜的高渗透性,其抽吸所需能耗低于传统的 MF 膜^[132]。据报道^[133],处理垃圾渗滤液时,在低能耗情况下,中试厌氧动态膜生物反应器(AnDMBR)对 13 000 mg/L COD 的进水去除率能达 62.2%,有机负荷达 4.87 kg COD/(m³·d),甲烷产率平均为

0.34 L/g COD_{去除}。同时,动态膜的污泥持留性能可以与传统 MF 膜相比拟,故可考虑利用 DMBR 培养长世代周期的微生物菌群。此外,AnDMBR 也可用于污泥的处理,由于膜污染原因,传统基于 MF 或 UF 的 AnMBR 很难用于污泥的处理,而 AnDMBR 通过固体停留时间和水力停留时间的分离,可实现污泥的同步厌氧消化和浓缩,实现挥发性固体消解率和沼气产率的显著提升^[134]。

除传统 MBR 技术的节能降耗外,正渗透等新型膜分离技术的涌现,也为膜工艺绿色低耗发展注入了新动力。正渗透技术曾在脱盐领域被寄予厚望,但由于汲取液再生能耗等问题逐渐淡出人们视线。不过,在污水处理领域,正渗透技术仍具有较大潜力^[135]。采用肥料作为汲取液的正渗透过程^[136]能以低能耗的方式浓缩污水,稀释后的汲取液无需再生,可直接用于灌溉,而浓缩后的污水可采用厌氧生物法进行低耗处理。为进一步简化该工艺流程,可将正渗透膜与厌氧生物法直接耦合,构建厌氧正渗透膜生物反应器,对污水进行绿色低耗处理^[137]。此外,膜法污水处理的能耗还能在“供给侧”进行改革,如采用可再生能源驱动膜法污水处理过程,包括太阳能、风能等,目前文献中已有采用太阳能驱动的膜蒸馏用于污水低耗绿色处理^[138]。

2 未来可持续发展的思考与展望

在环境功能质量提升、碳达峰、碳中和的背景下,膜法污水处理应向多功能拓展、选择性分离、定制化分离和绿色化发展方向持续迈进。生物、信息、材料、人工智能、3D 打印等科技的快速发展为膜法污水处理技术革新带来无限可能,未来需要进一步强化膜法污水处理技术绿色发展思维,坚持技术创新驱动,强化学科交叉融合,从而支撑构建高品质出水、工艺过程低碳排的膜法污水处理技术。

1) 多功能拓展。将膜与电催化、光催化、酶催化、先进生物处理技术等耦合,可在分离基础上赋予膜技术污染物转化、降解功能,从而拓宽膜分离应用领域与应用范围。膜体内具有发达的微纳米级别通道,在膜孔限域空间内引入非均相催化剂,从而构建纳米限域强化的高效膜反应器,实现水中污染物的快速去除,是目前膜分离多功能拓展的研究热点。而将纳米限域膜反应器用于实际污水处理时,膜内部污染对膜孔内反应位点的屏蔽效应是纳米限域催化膜实际应用需要解决的问题。合成生物学、基因

编辑等生物科技的快速发展为膜生物反应器技术的迭代升级提供了强有力的技术支持,尤其是在特定场合的应用(如典型工业废水处理、污染物定向资源化等)可能是未来重点发展的方向。

2)选择性分离。膜的选择性是衡量膜材料先进程度、技术竞争力的一个重要指标,尤其是在水和废水的高标准处理方面。以RO膜为例,目前商用膜对水中小分子微污染物的截留效果仍然有限;在集成电路行业水循环利用方面,现有高压膜分离精度仍然不能满足水中污染物去除要求,往往需要流程很长的制水过程;在特定污染物资源回收方面,往往要求膜的选择性超出现有商用膜的性能。因此,在特定应用场合,对水质的高标准要求驱使膜的选择性仍需不断提升。然而高选择性又带来对膜过滤性能的影响,水通量和截留率之间的制衡关系(Trade-off)仍是未来高压膜发展面临的挑战^[74],也是未来研究需要持续突破的重点。

3)定制化分离。在实际污水处理中,面临着分离的多样化需求。实际污水处理时往往存在特定的、更具有经济性的分离精度要求。如纺织染整行业的染盐分离、能够选择性透过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的纳滤过程、特定污染物富集回收等,其并非要求膜具有很高的选择性,而是要求膜具备高效分离特定污染物的“定制化”功能。例如,挥发性脂肪酸(VFA)是厌氧生物处理(非甲烷化)的另一重要生物质资源,基于膜法的NF、渗透汽化和膜蒸馏技术均具有回收VFA的潜力,但如何进行污水中VFA膜材料的定制化设计以实现VFA的定制化高效分离即是膜分离材料制备需要考虑的问题。通过膜结构纳米级别的精细调控,设计选择性NF膜对水中微污染物进行有效去除,同时让 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子透过NF膜,是目前水处理NF膜材料的研究前沿。此外,针对特种废水的处理,研发特种膜材料,实现经济高效分离处理也属于“定制化”分离的研究范畴。

4)绿色化发展。膜法污水处理技术的绿色发展应打破传统仅关注节能降耗的单一视角,系统考虑整体膜法污水处理工艺流程的碳排放、膜材料的环境影响等。总体而言,膜法污水处理技术的绿色发展依赖于工艺节能降耗、再生水循环利用、污染物资源化能源化、膜材料的循环利用等几个方面。在工艺层面,膜分离技术在污染物富集方面具有广泛应用潜力(尤其是低浓度市政污水),可以为污染物的资源能源转化提供有力的技术支撑^[139-140]。此外,膜

的选择性分离、定制化分离可以在特定物质的资源回收方面发挥重要作用(如典型工业废水处理),也是膜法污水处理技术绿色发展的重要方向。在膜材料层面,如何通过低成本的手段使膜具有优异的抗污染性能是膜材料长效使用的关键,同时也是降低膜材料全生命周期环境影响的重要手段。与此同时,寻找绿色替代性材料也是膜材料研发的方向之一。而对于膜材料的“末端处理”,如何绿色低碳地循环利用报废膜材料,对“寿命终点”的膜材料进行延寿处理,是降低膜材料碳排放的重要途径。

5)智慧化运维。膜法污水处理系统的智能化运行管理技术是未来的重点研究方向之一。研究基于人工智能的多源数据融合的精准化运维技术,建立膜污染与膜运行的可视化监测与信息化模拟系统,构建复杂应用场景下的运维策略,降低膜法污水处理系统能耗,提升系统运行效能,是推进膜法污水处理技术可持续发展的重要内容。

未来在膜法污水处理研究中,还应基于真实水环境与复杂污水体系进行研究^[140],需重点关注的关键科技问题包括:1)复杂环境背景下污染物在液-功能材料-膜材料多界面、多过程转移转化机制;2)多污染物共存条件下膜微纳结构驱动的水/污染物分离与转化机制;3)复杂水环境条件下膜表面/基体结构性质与过滤性能/选择性制衡关系;4)新型膜材料-结构-效能“组学”及其绿色化设计、制备与循环利用方法;5)膜工艺中物质/能量/电子流的选择性调控与分配机理。在上述关键科技问题研究基础上,不断推动新型关键膜法污水处理技术突破,实现膜法污水处理技术的可持续发展。

3 结论

膜分离技术在污水处理与再生利用中发挥着重要作用。抗污染功能膜界面构筑是高性能膜材料设计的重要一环,改善膜材料表面/基体结构性质、引入中间层、调控膜中纳米水通道,从而突破水通量/选择性的Trade-off是高压膜材料选择性分离、定制化分离的关键所在,基于影像组学和人工智能的膜材料3D打印是膜材料精准设计的未来。通过关键性功能材料设计与工艺集成耦合,在单一膜分离功能基础上耦合污染物转化、降解的功能拓展,是低压膜分离技术出水满足高标准的重要方向,而传统的膜-生物耦合工艺应考虑在生物研究上寻求进一步突破。膜材料到使用终点时的处理、处置是膜法水

处理技术面临的严峻挑战,通过报废膜再生实现膜材料的循环利用,是膜法污水处理技术可持续发展的关键。在膜工艺绿色发展方面,可以将膜与绿色低碳生物处理技术进行耦合,发挥技术的协同优势,推进膜技术持续节能降耗与污水资源化、能源化。在生物、信息、材料、人工智能、3D打印等科技快速发展的背景下,通过深化交叉融合与创新,未来膜法污水处理技术将持续在多功能拓展、选择性分离、定制化分离和绿色化发展方向不断革新与迭代升级。

参考文献:

- [1] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452: 301-310.
- [2] ELIMELECH M, PHILLIP W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment [J]. *Science*, 2011, 333: 712-717.
- [3] ALVAREZ P J J, CHAN C K, ELIMELECH M, et al. Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 634-641.
- [4] ALTURKI A A, TADKAEW N, MCDONALD J A, et al. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1/2): 206-215.
- [5] WANG Z X, DESHMUKH A, DU Y H, et al. Minimal and zero liquid discharge with reverse osmosis using low-salt-rejection membranes [J]. *Water Research*, 2020, 170: 115317.
- [6] LI M, WANG X, PORTER C J, et al. Concentration and recovery of dyes from textile wastewater using a self-standing, support-free forward osmosis membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(6): 3078-3086.
- [7] LAN Y D, GROENEN-SERRANO K, COETSIER C, et al. Nanofiltration performances after membrane bioreactor for hospital wastewater treatment: Fouling mechanisms and the quantitative link between stable fluxes and the water matrix [J]. *Water Research*, 2018, 146: 77-87.
- [8] ZHANG X R, GUO Y, WANG T L, et al. Antibiofouling performance and mechanisms of a modified polyvinylidene fluoride membrane in an MBR for wastewater treatment: Role of silver @ silica nanopollens [J]. *Water Research*, 2020, 176: 115749.
- [9] XIAO K, LIANG S, WANG X M, et al. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 473-481.
- [10] ZHAO Y, WU M Y, SHEN P X, et al. Composite anti-scaling membrane made of interpenetrating networks of nanofibers for selective separation of lithium [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118668.
- [11] LI Y J, SHI S Y, CAO H B, et al. Robust antifouling anion exchange membranes modified by graphene oxide (GO)-enhanced Co-deposition of tannic acid and polyethyleneimine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 625: 119111.
- [12] ROMAN M, GUTIERREZ L, VAN DIJK L H, et al. Effect of pH on the transport and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes in electro dialysis-based desalination [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 252: 117487.
- [13] MA L S, GUTIERREZ L, VAN VOOREN T, et al. Fate of organic micropollutants in reverse electro dialysis: Influence of membrane fouling and channel clogging [J]. *Desalination*, 2021, 512: 115114.
- [14] BAZINET L, MOALIC M. Coupling of porous filtration and ion-exchange membranes in an electro dialysis stack and impact on cation selectivity: A novel approach for sea water demineralization and the production of physiological water [J]. *Desalination*, 2011, 277(1/2/3): 356-363.
- [15] ZHANG R N, LIU Y N, HE M R, et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5888-5924.
- [16] ZHAO X T, ZHANG R N, LIU Y N, et al. Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 145-171.
- [17] TANG C Y, YANG Z, GUO H, et al. Potable water reuse through advanced membrane technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10215-10223.
- [18] HAASE M F, JEON H, HOUGH N, et al. Multifunctional nanocomposite hollow fiber membranes by solvent transfer induced phase separation [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1234.
- [19] WONG T S, KANG S H, TANG S K Y, et al.

- Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477 (7365): 443-447.
- [20] WANG J T, YUAN Z J, WU X L, et al. Beetle-inspired assembly of heterostructured lamellar membranes with polymer cluster-patterned surface for enhanced molecular permeation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(23): 1900819.
- [21] JIANG X, SHAO Y, LI J, et al. Bioinspired hybrid micro/nanostructure composited membrane with intensified mass transfer and antifouling for high saline water membrane distillation [J]. *ACS Nano*, 2020; 14 (12): 17376-17386.
- [22] LI Q L, ELIMELECH M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4683-4693.
- [23] HAO X J, GAO S S, TIAN J Y, et al. Calcium-carboxyl intrabridging during interfacial polymerization: A novel strategy to improve antifouling performance of thin film composite membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8): 4371-4379.
- [24] ZHANG J, WANG Q Y, WANG Z W, et al. Modification of poly (vinylidene fluoride)/ polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 293-301.
- [25] ZHANG J Q, PAN X L, XUE Q Z, et al. Antifouling hydrolyzed polyacrylonitrile/graphene oxide membrane with spindle-knotted structure for highly effective separation of oil-water emulsion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 532: 38-46.
- [26] GAO S J, ZHU Y Z, WANG J L, et al. Layer-by-layer construction of Cu²⁺/alginate multilayer modified ultrafiltration membrane with bioinspired superwetting property for high-efficient crude-oil-in-water emulsion separation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(49): 1801944.
- [27] THAMARAISELVAN C, CARMIEL Y, ELIAD G, et al. Modification of a polypropylene feed spacer with metal oxide-thin film by chemical bath deposition for biofouling control in membrane filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 511-519.
- [28] ZHOU H J, YANG G W, ZHANG Y Y, et al. Bioinspired block copolymer for mineralized nanoporous membrane [J]. *ACS Nano*, 2018, 12 (11): 11471-11480.
- [29] JIANG J H, ZHU L P, ZHU L J, et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(N-vinyl pyrrolidone) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12895-12904.
- [30] OH H S, YEON K M, YANG C S, et al. Control of membrane biofouling in MBR for wastewater treatment by quorum quenching bacteria encapsulated in microporous membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4877-4884.
- [31] ZHAO X T, SU Y L, LI Y F, et al. Engineering amphiphilic membrane surfaces based on PEO and PDMS segments for improved antifouling performances [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 111-123.
- [32] WANG S Y, FANG L F, CHENG L, et al. Improved antifouling properties of membranes by simple introduction of zwitterionic copolymers via electrostatic adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 672-681.
- [33] YANG Z, WU Y C, WANG J Q, et al. In situ reduction of silver by polydopamine: A novel antimicrobial modification of a thin-film composite polyamide membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9543-9550.
- [34] BEN-SASSON M, ZODROW K R, QI G G, et al. Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 384-393.
- [35] CHUNG Y T, MAHMOUDI E, MOHAMMAD A W, et al. Development of polysulfone-nano hybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control [J]. *Desalination*, 2017, 402: 123-132.
- [36] ZHANG X R, MA J X, TANG C Y, et al. Antibiofouling polyvinylidene fluoride membrane modified by quaternary ammonium compound: Direct contact-killing versus induced indirect contact-killing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (10): 5086-5093.
- [37] ZHANG X R, WANG Z W, CHEN M, et al. Membrane biofouling control using polyvinylidene fluoride membrane blended with quaternary ammonium compound assembled on carbon material [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 229-237.

- [38] ZHANG X R, WANG Z W, TANG C Y, et al. Modification of microfiltration membranes by alkoxy silane polycondensation induced quaternary ammonium compounds grafting for biofouling mitigation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 165-172.
- [39] CHEN M, ZHANG X R, WANG Z W, et al. QAC modified PVDF membranes: Antibiofouling performance, mechanisms, and effects on microbial communities in an MBR treating municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2017, 120: 256-264.
- [40] ZHANG X R, PING M, WU Z C, et al. Microfiltration membranes modified by silver-decorated biomimetic silica nanopollens for mitigating biofouling: Synergetic effects of nanopollens and silver nanoparticles [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117773.
- [41] KIM J H, CHOI D C, YEON K M, et al. Enzyme-immobilized nanofiltration membrane to mitigate biofouling based on quorum quenching [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1601-1607.
- [42] TAN Z, CHEN S F, PENG X S, et al. Polyamide membranes with nanoscale turing structures for water purification [J]. *Science*, 2018, 360(6388): 518-521.
- [43] MA X H, YAO Z K, YANG Z, et al. Nanofoaming of polyamide desalination membranes to tune permeability and selectivity [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(2): 123-130.
- [44] PENG L E, YAO Z K, YANG Z, et al. Dissecting the role of substrate on the morphology and separation properties of thin film composite polyamide membranes: Seeing is believing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(11): 6978-6986.
- [45] ZHU S, ZHAO S, WANG Z, et al. Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using poly(ethersulfone)/polyaniline membrane as the substrate [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 263-274.
- [46] DAI R B, LI J Y, WANG Z W. Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 282: 102204.
- [47] KARAN S, JIANG Z W, LIVINGSTON A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation [J]. *Science*, 2015, 348(6241): 1347-1351.
- [48] WANG J J, YANG H C, WU M B, et al. Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16289-16295.
- [49] YANG Z, ZHOU Z W, GUO H, et al. Tannic acid/ Fe^{3+} nanoscaffold for interfacial polymerization: Toward enhanced nanofiltration performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9341-9349.
- [50] ZHOU Z Y, HU Y X, BOO C, et al. High-performance thin-film composite membrane with an ultrathin spray-coated carbon nanotube interlayer [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(5): 243-248.
- [51] ZHU Y Z, XIE W, GAO S J, et al. Single-walled carbon nanotube film supported nanofiltration membrane with a nearly 10 nm thick polyamide selective layer for high-flux and high-rejection desalination [J]. *Small*, 2016, 12(36): 5034-5041.
- [52] YANG Z, GUO H, TANG C Y. The upper bound of thin-film composite (TFC) polyamide membranes for desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 590: 117297.
- [53] ZHU J Y, HOU J W, YUAN S S, et al. MOF-positioned polyamide membranes with a fishnet-like structure for elevated nanofiltration performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16313-16322.
- [54] JEONG B H, HOEK E M V, YAN Y S, et al. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294(1/2): 1-7.
- [55] WERBER J R, OSUJI C O, ELIMELECH M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 16018.
- [56] YANG Z, MA X H, TANG C Y. Recent development of novel membranes for desalination [J]. *Desalination*, 2018, 434: 37-59.
- [57] TANG C Y, WANG Z N, PETRINI C I, et al. Biomimetic aquaporin membranes coming of age [J]. *Desalination*, 2015, 368: 89-105.
- [58] TANG C Y, ZHAO Y, WANG R, et al. Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects [J]. *Desalination*, 2013, 308: 34-40.

- [59] SHEN Y X, SABOE P O, SINES I T, et al. Biomimetic membranes: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 359-381.
- [60] BARBOIU M, GILLES A. From natural to bioassisted and biomimetic artificial water channel systems [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46 (12): 2814-2823.
- [61] MANAWI Y, KOCHKODAN V, HUSSEIN M A, et al. Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination [J]. *Desalination*, 2016, 391: 69-88.
- [62] HINDS B J, CHOPRA N, RANTELL T, et al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes [J]. *Science*, 2004, 303(5654): 62-65.
- [63] DAS R, ALI M E, HAMID S B A, et al. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination [J]. *Desalination*, 2014, 336: 97-109.
- [64] SORRIBAS S, GORGOJO P, TÉLLEZ C, et al. High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(40): 15201-15208.
- [65] PENDERGAST M M, HOEK E M V. A review of water treatment membrane nanotechnologies [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6): 1946.
- [66] LIU X L, DEMIR N K, WU Z T, et al. Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22): 6999-7002.
- [67] HE Y R, TANG Y P, MA D C, et al. UiO-66 incorporated thin-film nanocomposite membranes for efficient selenium and arsenic removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 262-270.
- [68] CHEN L, SHI G S, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing [J]. *Nature*, 2017, 550: 380-383.
- [69] HU M, MI B X. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [70] HU R R, ZHANG R J, HE Y J, et al. Graphene oxide-in-polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 813-819.
- [71] XU G R, XU J M, SU H C, et al. Two-dimensional (2D) nanoporous membranes with sub-nanopores in reverse osmosis desalination: Latest developments and future directions [J]. *Desalination*, 2019, 451: 18-34.
- [72] HIRUNPINYOPAS W, PRESTAT E, WORRALL S D, et al. Desalination and nanofiltration through functionalized laminar MoS₂ membranes [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11082-11090.
- [73] COHEN-TANUGI D, MCGOVERN R K, DAVE S H, et al. Quantifying the potential of ultra-permeable membranes for water desalination [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 1134-1141.
- [74] PARK H B, KAMCEV J, ROBESON L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity [J]. *Science*, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [75] SECCHI E, MARBACH S, NIGUÈS A, et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2016, 537(7619): 210-213.
- [76] HUMMER G, RASAIHAH J C, NOWORYTA J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. *Nature*, 2001, 414 (6860): 188-190.
- [77] DAI R B, 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.
- [78] DAI R B, WANG X Y, 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.
- [79] YANG Z, GUO H, YAO Z K, et al. Hydrophilic silver nanoparticles induce selective nanochannels in thin film nanocomposite polyamide membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 5301-5308.
- [80] YIN J, YANG Z, TANG C Y, et al. Probing the contributions of interior and exterior channels of nanofillers toward the enhanced separation performance of a thin-film nanocomposite reverse osmosis membrane [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(10): 766-772.
- [81] CULP T E, SHEN Y X, GEITNER M, et al. Electron tomography reveals details of the internal

- microstructure of desalination membranes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(35): 8694-8699.
- [82] LI Y Q, KŁOSOWSKI M M, MCGILVERY C M, et al. Probing flow activity in polyamide layer of reverse osmosis membrane with nanoparticle tracers [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 9-17.
- [83] BARNETT J W, BILCHAK C R, WANG Y, et al. Designing exceptional gas-separation polymer membranes using machine learning [J]. Science Advances, 2020, 6(20): eaaz4301.
- [84] YEO C S H, XIE Q, WANG X N, et al. Understanding and optimization of thin film nanocomposite membranes for reverse osmosis with machine learning [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 606: 118135.
- [85] OROPALLO W, PIEGL L A. Ten challenges in 3D printing [J]. Engineering with Computers, 2016, 32(1): 135-148.
- [86] LV J, GONG Z J, HE Z K, et al. 3D printing of a mechanically durable superhydrophobic porous membrane for oil-water separation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(24): 12435-12444.
- [87] YUAN S S, STROBBE D, KRUTH J P, et al. Superhydrophobic 3D printed polysulfone membranes with a switchable wettability by self-assembled candle soot for efficient gravity-driven oil/water separation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(48): 25401-25409.
- [88] SCHUBERT C, VAN LANGEVELD M C, DONOSO L A. Innovations in 3D printing: A 3D overview from optics to organs [J]. The British Journal of Ophthalmology, 2014, 98(2): 159-161.
- [89] MA X H, YANG Z, YAO Z K, et al. Interfacial polymerization with electrosprayed microdroplets: Toward controllable and ultrathin polyamide membranes [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(2): 117-122.
- [90] CHOWDHURY M R, STEFFES J, HUEY B D, et al. 3D printed polyamide membranes for desalination [J]. Science, 2018, 361: 682-686.
- [91] KHANZADA N K, FARID M U, KHARRAZ J A, et al. Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 598: 117672.
- [92] MA J X, DAI R B, CHEN M, et al. Applications of membrane bioreactors for water reclamation: Micropollutant removal, mechanisms and perspectives [J]. Bioresource Technology, 2018, 269: 532-543.
- [93] KUMAR M, LEE P Y, FUKUSIHMA T, et al. Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low C/N high-technology industrial wastewater by MBR [J]. Bioresource Technology, 2012, 113: 148-153.
- [94] WANG Z W, MA J X, TANG C Y, et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 468: 276-307.
- [95] QIN J J, KEKRE K A, TAO G H, et al. New option of MBR-RO process for production of NE Water from domestic sewage [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 272(1/2): 70-77.
- [96] ZHAO Y Y, TONG T Z, WANG X M, et al. Differentiating solutes with precise nanofiltration for next generation environmental separations: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(3): 1359-1376.
- [97] ZHENG J, WANG Z, MA J, et al. Development of an electrochemical ceramic membrane filtration system for efficient contaminant removal from waters [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 4117-4126.
- [98] ZHENG J J, MA J X, WANG Z W, et al. Contaminant removal from source waters using cathodic electrochemical membrane filtration: Mechanisms and implications [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2757-2765.
- [99] FAN X F, ZHAO H M, QUAN X, et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation [J]. Water Research, 2016, 88: 285-292.
- [100] LI C, SONG C W, TAO P, et al. Enhanced separation performance of coal-based carbon membranes coupled with an electric field for oily wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168: 47-56.
- [101] BANI-MELHEM K, ELEKTOROWICZ M. Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3298-3304.
- [102] LI J Y, MA J X, DAI R B, et al. Self-enhanced decomplexation of Cu-organic complexes and Cu recovery from wastewaters using an electrochemical

- membrane filtration system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 655-664.
- [103] REN S J, BOO C, GUO N, et al. Photocatalytic reactive ultrafiltration membrane for removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes from wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8666-8673.
- [104] ALMASSI S, LI Z, XU W Q, et al. Simultaneous adsorption and electrochemical reduction of N-nitrosodimethylamine using carbon-Ti₄O₇ composite reactive electrochemical membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 928-937.
- [105] NI L F, ZHU Y J, MA J, et al. Novel strategy for membrane biofouling control in MBR with CdS/MIL-101 modified PVDF membrane by in situ visible light irradiation [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116554.
- [106] LEE J, WON Y J, CHOI D C, et al. Micro-patterned membranes with enzymatic quorum quenching activity to control biofouling in an MBR for wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 592: 117365.
- [107] SINGH J, SAHARAN V, KUMAR S, et al. Laccase grafted membranes for advanced water filtration systems: A green approach to water purification technology [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2018, 38(6): 883-901.
- [108] QI K Q, CHEN M, DAI R B, et al. Development of an electrochemical ceramic membrane bioreactor for the removal of PPCPs from wastewater [J]. *Water*, 2020, 12(6): 1838.
- [109] CHEN M, XU J, DAI R B, et al. Development of a moving-bed electrochemical membrane bioreactor to enhance removal of low-concentration antibiotic from wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122022.
- [110] CHEN M, REN L H, QI K Q, et al. Enhanced removal of pharmaceuticals and personal care products from real municipal wastewater using an electrochemical membrane bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123579.
- [111] LI Z Y, DAI R B, YANG B C, et al. An electrochemical membrane biofilm reactor for removing sulfonamides from wastewater and suppressing antibiotic resistance development: Performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124198.
- [112] LI F, LI Y X, CAO Y X, et al. Modular engineering to increase intracellular NAD(H⁺) promotes rate of extracellular electron transfer of *Shewanella oneidensis* [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3637.
- [113] WOOD T L, GUHA R, TANG L, et al. Living biofouling-resistant membranes as a model for the beneficial use of engineered biofilms [J]. *PNAS*, 2016, 113(20): E2802-E2811.
- [114] ANG W S, TIRAFERRI A, CHEN K L, et al. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376(1/2): 196-206.
- [115] NUNES S P, CULFAZ-EMECEN P Z, RAMON G Z, et al. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117761.
- [116] COUTINHO DE PAULA E, SANTOS AMARAL M C. Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 194: 85-93.
- [117] LAWLER W, BRADFORD-HARTKE Z, CRAN M J, et al. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2012, 299: 103-112.
- [118] LEJARAZU-LARRAÑAGA A, MOLINA S, ORTIZ J M, et al. Circular economy in membrane technology: Using end-of-life reverse osmosis modules for preparation of recycled anion exchange membranes and validation in electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593: 117423.
- [119] MORADI M R, PIHLAJAMÄKI A, HESAMPOUR M, et al. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 300-308.
- [120] GARCÍA-PACHECO R, LANDABURU-AGUIRRE J, LEJARAZU-LARRAÑAGA A, et al. Free chlorine exposure dose (ppm · h) and its impact on RO membranes ageing and recycling potential [J]. *Desalination*, 2019, 457: 133-143.
- [121] MORÓN-LÓPEZ J, NIETO-REYES L, AGUADO S, et al. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes for membrane biofilms reactors (MBfRs). Effect of chlorination on the membrane surface and gas permeability [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 103-112.

- [122] DAI R B, HAN H Y, WANG T L, et al. Fouling is the beginning: Upcycling biopolymer-fouled substrates for fabricating high-permeance thin-film composite polyamide membranes [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2): 1013-1025.
- [123] DAI R B, HAN H Y, WANG T L, et al. Cleaning-healing-interfacial polymerization strategy for upcycling real end-of-life polyvinylidene fluoride microfiltration membranes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(30): 10352-10360.
- [124] YU Q L, ZHANG Y B. Fouling-resistant biofilter of an anaerobic electrochemical membrane reactor [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4860.
- [125] ZHU Y J, CAO L J, WANG Y Y. Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor in application of anammox processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13158-13167.
- [126] MEI X J, WANG Z W, MIAO Y, et al. Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor; Operating parameters optimization and energy balance analysis [J]. *Energy*, 2016, 98: 146-154.
- [127] MCCARTY P L, BAE J, KIM J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer: Can this be achieved [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7100-7106.
- [128] SHIN C, MCCARTY P L, KIM J, et al. Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159: 95-103.
- [129] PETROPOULOS E, DOLFING J, DAVENPORT R J, et al. Developing cold-adapted biomass for the anaerobic treatment of domestic wastewater at low temperatures (4, 8 and 15 °C) with inocula from cold environments [J]. *Water Research*, 2017, 112: 100-109.
- [130] CRONE B C, GARLAND J L, SORIAL G A, et al. Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review [J]. *Water Research*, 2016, 104: 520-531.
- [131] LI X S, DUTTA A, DONG Q R, et al. Dissolved methane harvesting using omniphobic membranes for anaerobically treated wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(4): 228-234.
- [132] ANANTHARAMAN A, CHUN Y, HUA T, et al. Pre-deposited dynamic membrane filtration - A review [J]. *Water Research*, 2020, 173: 115558.
- [133] XIE Z F, WANG Z W, WANG Q Y, et al. An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 29-39.
- [134] CHEN G, WU W, XU J, et al. An anaerobic dynamic membrane bioreactor for enhancing sludge digestion: Impact of solids retention time on digestion efficacy [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124864.
- [135] DAI R B, ZHANG X R, LIU M X, et al. Porous metal organic framework CuBDC nanosheet incorporated thin-film nanocomposite membrane for high-performance forward osmosis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 46-54.
- [136] PHUNTSO S, SHON H K, HONG S, et al. A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1/2): 172-181.
- [137] CHEN L, GU Y S, CAO C Q, et al. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014, 50: 114-123.
- [138] PAL P, MANNA A K. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes [J]. *Water Research*, 2010, 44(19): 5750-5760.
- [139] LI W W, YU H Q. Advances in energy-producing anaerobic biotechnologies for municipal wastewater treatment [J]. *Engineering*, 2016, 2(4): 113-131.
- [140] 曲久辉, 王凯军, 王洪臣, 等. 建设面向未来的中国污水处理概念厂[N]. *中国环境报*, 2014-01-07(10).

(编辑 王秀玲)