

动态膜-生物反应器中新型预涂剂的抗污染特性研究

叶茂盛, 张捍民*, 杨凤林, 崔霞

(大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要:对动态膜技术中的预涂剂进行了拓展研究, 通过聚乙烯醇(PVA)与戊二醛(GA)的乳化交联制备新型预涂剂——PVA 微球, 分析交联反应机理, 并通过 PVA 微球对产生膜污染主要物质 EPS 的吸附实验分析其抗污染特性. 结果表明, 乳化交联过程中主要发生的是半缩醛反应, PVA 胶团的羟基数量实质上没有大量减少, PVA 微球仍然保持良好的亲水性能, 而且其表面呈现的电负性能够对活性污泥絮体产生静电排斥作用, PVA 微球对活性污泥中蛋白质和多糖的吸附率稳定且较低, 分别为 $0.543 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.694 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 从微观上延缓了膜污染. 预涂液中微球的粒径在 $1.14 \mu\text{m}$ 左右, 其不同浓度的 Zeta 电位都小于 -39 mV , 具有良好的稳定性, 能够快速稳定地沉积在多孔底膜的表面和孔道内壁上, 试验中采用 SEM 分析了 PVA 微球及其在工业滤布内部纤维丝上形成动态膜的表现形貌.

关键词:动态膜生物反应器; 预涂剂; 膜改性; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2494-06

Anti-fouling Characteristics of the Novel Precoating Reagent in Dynamic Membrane Bioreactor

YE Mao-sheng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin, CUI Xia

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Further research was made on precoating reagents in dynamic membrane process, in which novel precoating reagent-polyvinyl alcohol microsphere (PVA-MS) was prepared through emulsive polymerization of PVA and glutaraldehyde (GA). Furthermore, polymerization mechanism and anti-fouling characteristics through adsorption of membrane major fouling substances EPS upon PVA-MS were studied. The results showed that hemiacetals reaction played a major role in emulsive polymerization process, as the quantity of hydroxyl on PVA was decreased a little, PVA-MS surface behaved good hydrophilic, and the adsorption of protein and amylose upon PVA microsphere was stable and low, which was $0.543 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.694 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. In addition, PVA-MS surface behaved electronic negativity, which acted electrostatic repulsion to active sludge floc. Upon this characteristics and data, it was concluded that membrane fouling was delayed in microscopy structure. Diameter of PVA-MS in precoating liquid was about $1.14 \mu\text{m}$, and Zeta-potential of precoating liquid with different precoating reagent concentration was less than -39 mV , which made PVA microsphere diffused and stable from each other, then sedimentate rapidly on porous support membrane surface and internal wall of hole path. Besides, the morphology of PVA-MS and dynamic membrane formed from PVA-MS on support membrane were observed through SEM.

Key words: dynamic membrane bioreactor; precoating reagent; membrane modification; membrane fouling

微滤膜(MF)由于具有操作压力低, 通量大, 便于操作等优点, 广泛应用于污水处理中一体式膜-生物反应器(SMBR)的研究^[1,2], 其材质分为有机和无机 2 大类, 有机聚合物有醋酸纤维素、聚丙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚酰胺等, 无机膜材料有陶瓷和金属等, 这些工程材料的化学组成具有疏水性, 因此制成的微滤膜表面也呈现较强的疏水性. 在 SMBR 的实际运行中, 由于疏水膜表面与水无氢键作用, 导致活性污泥产生的胞外聚合物(EPS)等疏水溶质接近膜表面是个增熵自发过程, 易在膜表面产生吸附和沉积, 使膜过滤压力上升, 运行周期缩短^[3], 因此必须对微滤膜进行改性, 提高膜的性能来推广该工艺的实际应用.

预涂动态膜技术是膜表面物理改性的一种方

法^[4], 以普通的微滤膜为基膜, 将预涂剂涂覆在基膜的表面或者内部而达到改性的目的, 预涂剂可以是有机物或无机物. 其优点是当动态膜污染严重时, 预涂剂会带随着污染物质一起从膜表面脱离, 有效地保护了基膜, 提高了膜的使用寿命, 降低了造价^[5~7].

近几年预涂动态膜技术在水处理的各个方面得到了充足研究和应用. Megat 等^[8~10]分别利用高岭土、硅藻土和 PAC 等天然粉末作为预涂剂形成动态膜生物反应器处理城市污水, 发现预涂动态膜不仅

收稿日期: 2006-12-11; 修订日期: 2007-01-29

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2004036390)

作者简介: 叶茂盛(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: bloomye@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhhanmin@126.com

使污染物去除效果更好,而且可以防止污染物质与微生物向膜材料表面和内部扩散,从而减轻膜污染.也有研究者利用化学反应产生颗粒作为预涂剂,Al-Malack 等^[11~13]利用 MnO_2 在聚乙烯管上形成动态膜错流过滤城市污水厂出水;Altman 等^[14]在 400 ~ 500 kPa 下用死端过滤的方式成功制备了 CrO_2 预涂动态膜;徐寅汇等^[15]利用 ZrO_2 作为预涂剂在多孔陶瓷膜表面形成的动态膜具有良好的渗透性能、化学稳定性和截留能力,可用于工业废水及生活污水的深度处理.

有研究表明,单纯的利用亲水性高分子在微滤表面进行化学交联虽然能够提高其亲水性,但是其截留性能的相对提高使改性后膜的过滤阻力变的更高,大大改变了微滤膜过滤性能的本质^[16];而利用无机物颗粒形成的预涂动态膜,其截留性能虽然能维持在微滤水平,也对基膜起到保护作用,但是整个膜系统来说却没有得到抗污染方面的改性.因此本文在前人研究的基础上提出 1 种新型预涂剂设想:针对膜过滤过程中产生膜污染的物质,人工合成相应的抗污染微粒来作为预涂剂,形成较强的抗污染预涂动态膜.为了实现这种设想,本研究以膜生物反应器中的泥水混合液为目标,人工合成聚乙烯醇微球,考察其作为新型预涂剂的抗污染性能.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

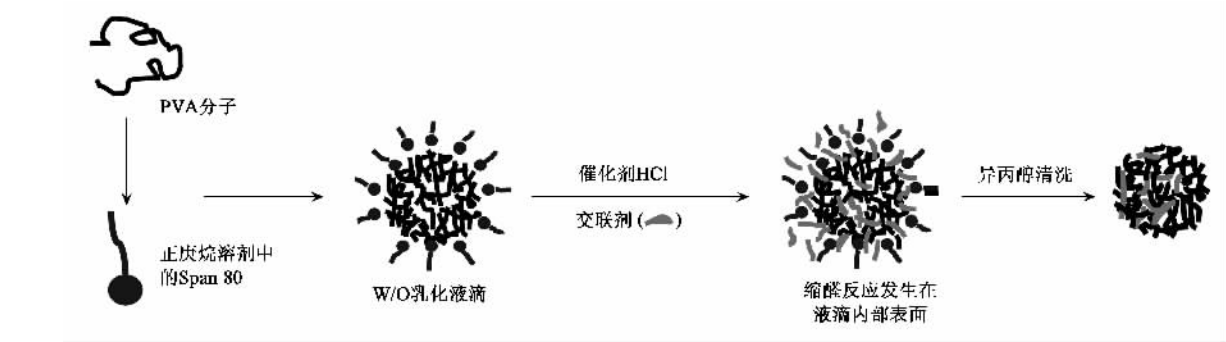


图 1 新型预涂剂 PVA 微球的制备方法示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimentation for PVA microsphere preparation

本试验选用的交联剂是质量浓度 50% 的 GA 水溶液,如果把 GA 水溶液直接加入 W/O 型乳化液中,则 GA 水溶液以液滴形式分散在正庚烷油相,难以迅速扩散到 PVA 微液滴表面及内部,由于 GA 能溶于乙醚,而乙醚具有溶于油的特点,因此在室温下用乙醚萃取 50% 的 GA 水溶液直至饱和,通过 GA 在

材料:聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)固体,平均聚合度 1750 ± 50 ,湖南湘中地质实验研究所生产;司盘 80(化学纯)、正庚烷(分析纯)、乙醚(分析纯)、异丙醇(分析纯)、乙醇(分析纯)、质量浓度 50% 的戊二醛(glutaraldehyde, GA)水溶液以及 36% ~ 38% 的浓盐酸等均由天津市大茂化学试剂厂生产,试验用水为去离子水.

仪器:Zeta 电位及微粒粒径测定仪(Nano Zs90 red badge 型,英国 MALVERN 公司),傅立叶变换红外光谱仪(Prestige-21 SHIMADIU,日本岛津),可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),TOC 检测仪(TOC-VCPH,日本岛津),扫描电子显微镜(SEM, KYKY-2800B 型,北京中科科仪).

1.2 预涂剂制备方法

将 PVA 固体溶于去离子水,沸水浴中加热溶解,全部溶解后降至室温,制成质量浓度为 2.7% 的 PVA 水溶液,静置脱泡.将质量浓度 50% 的 GA 水溶液和乙醚以体积比 1:1 在分液漏斗中充分混合,静置 24 h,液液分层以后,取上层油相即是溶解饱和戊二醛的乙醚溶液.

PVA 微球制备过程如图 1 所示.在室温下向烧杯中加入 60 mL 正庚烷,1.35 g 司盘 80,搅拌使其全部溶解.在电磁搅拌下逐渐加入 40 mL 质量浓度为 2.7% 的 PVA 溶液,搅拌 2 min 后再换用高速乳化机在 5 000 r/min 下乳化 7 min,形成均匀稳定的 W/O 乳液.

最大吸收波长 $\lambda = 234 \text{ nm}$ 下的吸光度确定其浓度为 $0.048 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

乳液在 300 r/min 的电磁搅拌下,逐滴加入含有 $0.048 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ GA 的乙醚溶液 9 mL,搅拌均匀后再逐滴加入 1 mL 浓盐酸,使交联体系的 pH 约为 2,逐渐升温至 50°C ,持续搅拌反应 2 h.

交联后离心分离,离心机转速5 000 r/min,随后用异丙醇清洗 2 次,每次 30 min,离心分离,除去残留的 GA、乙醚等未交联的有机物质,最后用乙醇清洗 1 次,除去剩余的异丙醇,得到的溶质自然干燥后再在 70℃下烘干便得到了 PVA 微球粉末。

1.3 分析方法

为测定 PVA 微球的抗污染性能,需考察其对 MBR 中主要污染物质 EPS^[17]的吸附性能。EPS 的提取采用阳离子树脂法^[18],在实验室的 MBR 反应器中取适量活性污泥,在室温下以3 500 r/min离心分离 10 min。倒掉上清液,加入适量缓冲溶液,将污泥稀释至原体积后倒入烧杯中。烧杯中另加入适量阳离子树脂/VSS = 75,磁力搅拌 1 h,然后在室温下以 8 000 r/min离心分离 1 h,得到活性污泥的 EPS 溶液。

在避光条件下,向 300 mL 的 EPS 溶液中投加 1.0 g PVA 微球充分混合,在 25℃下振动 3 h,每隔 1 h 用 0.22 μm 的醋酸纤维膜过滤 EPS 溶液,取滤液测定蛋白质、多糖含量,总 EPS 根据多糖和蛋白质的加和表征。多糖含量采用苯酚-硫酸法测定^[19],以分析纯葡萄糖作为标准样品;采用修正的 Lowry 法^[20]测定蛋白质含量,用牛血清白蛋白(BSA)作为标准样品。

试验中利用 Zeta 电位及微粒粒径测定仪分析 PVA 微球的粒径及其带电性能,利用红外光谱测定微球表面的化学官能团并确定交联反应机理,最后利用 SEM 观察其形态。

2 结果与讨论

2.1 PVA 微球表观形貌及粒径分布

图 2 显示的是5 000倍下 PVA 微球的 SEM 照片,可以看出所制备的 PVA 微球呈球形结构,分散性良好。采用相同试验方法与条件制备 3 组微球,粒径分布如图 3 所示,表明本试验方法有着较好的重现性,所制备的 PVA 微球平均粒径在 1.14 μm 附近,具有较好的单分散性。预涂剂粒径较小,通过物理方法能够很好地吸附在膜表面,而单分散性好,可使所形成预涂层孔隙率大,不会过大增加膜自身阻力,从而在维持高通量前提下,实现膜表面改性。本试验方法具有较好的重现性,而通过调整乳化机转速和 PVA 浓度,可以得到不同粒径分布的微球,从而满足膜表面预涂动态膜不同类型的需要。

2.2 PVA 微球交联反应机理

交联反应可能发生 4 种不同的缩醛反应,一是发生半缩醛反应,如式(2)所示,此时每个醛基缩醛

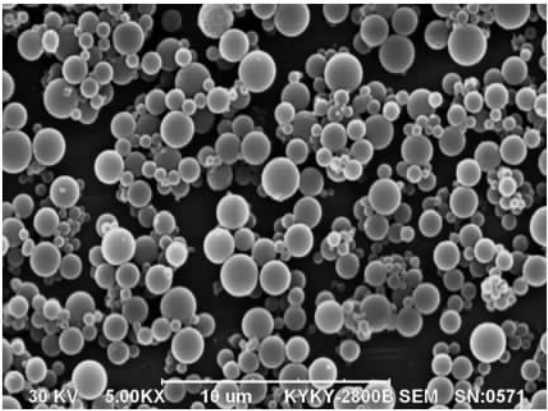


图 2 PVA 微球表观形貌的 SEM

Fig.2 SEM picture of PVA microsphere appearance

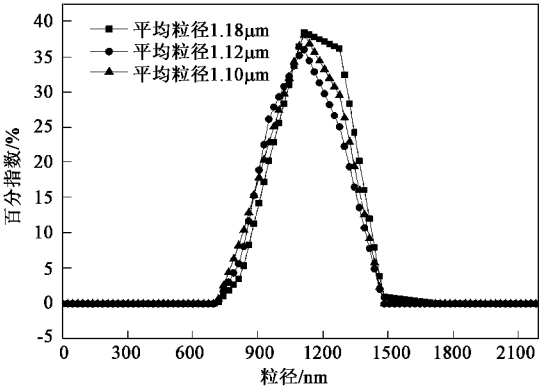


图 3 PVA 微球的粒径分布

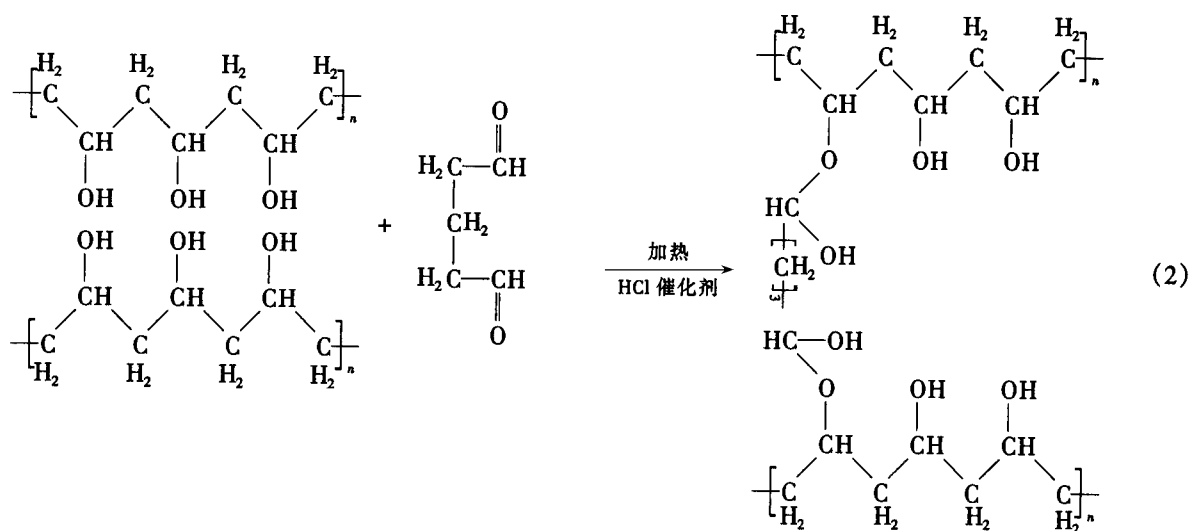
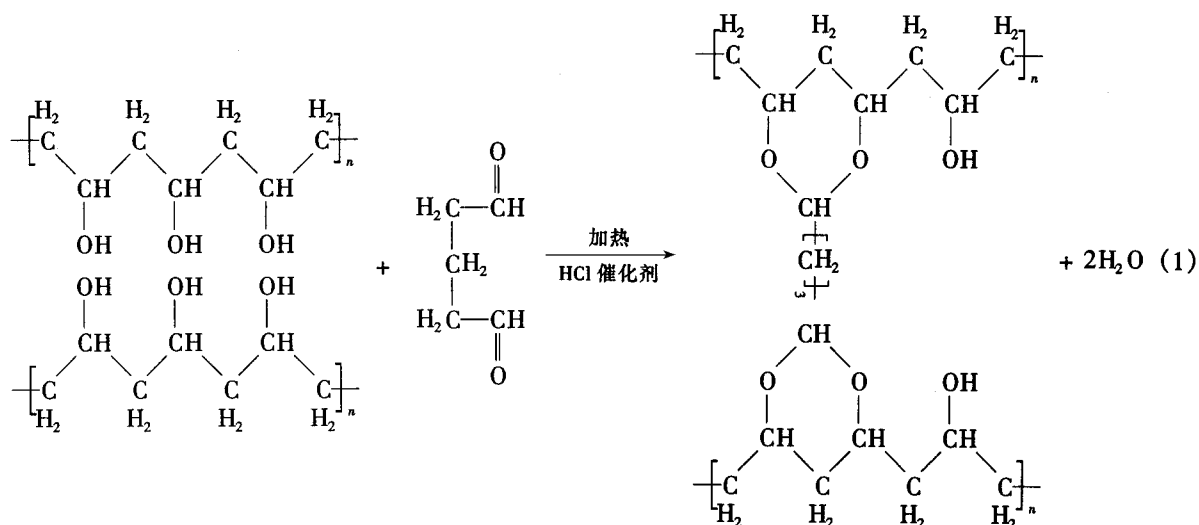
Fig.3 PVA microsphere size distribution

1 个羟基,形成醚键(即每个 GA 形成 2 个醚键),半缩醛反应可将 PVA 长链分子连接起来,而并不减少体系所存在的羟基数量;二是发生缩醛反应,如式(1)所示,此时每个醛基缩醛 2 个羟基(即每个 GA 形成 4 个醚键),所形成的醚键能够和 PVA 分子间形成紧密的网状结构,但羟基数量会大大减少,另外还可能发生单缩醛反应(每个 GA 的一端醛基形成 2 个醚键)和单半缩醛反应(每个 GA 的一端醛基形成 1 个醚键)。

因此 PVA 与交联剂 GA 进行缩醛反应的理论交联度应按式(1)的过程进行计算:

$$\frac{M_{GA} \times 44 \times 4}{M_{PVA} \times 100} = A\%$$

式中, M_{GA} 为 GA 的质量(g); M_{PVA} 为聚乙烯醇单体的质量(g); $A\%$ 为 PVA 理论交联度。本试验设定的理论交联度为 70%,为了确定交联反应的主要方式,对 PVA 材料以及理论交联度为 70%的微球进行了傅立叶变换红外光谱分析。



对比图 4 和图 5 可以发现,纯 PVA 的 OH 伸缩振动的吸收峰出现在 3371.57 cm^{-1} ,而 PVA 的 OH 吸收峰出现在 3444.87 cm^{-1} ,而其它相同官能团的特征峰也都向低频方向漂移,主要是由于 OH 与醛基发生了缩醛反应后产生 C—O—C 的影响,交联反应后剩余的 OH 越多,那么吸收峰向低频漂移的就少,可以认为 PVA 微球的 OH 强度并没有产生特别大的变化,为了进一步确定 OH 强度的变化,分别对图 4 和图 5 中 OH 伸缩振动强度与 CH_2 各类振动强度的比值进行分析,如表 1 所示,可以发现 OH 的相对强度在 PVA 微球中比 PVA 固体减弱了,但是 OH 强度上的减弱并不像式(1)描述的那样明显,而且 GA 的加入也会带入部分 CH_2 基团,另外根据图 5 红外光谱图分析结果可以看出,C—O—C 不对称伸缩振动较其对称振动强,这说明本试验中交联反应主要为半缩醛反应,也意味着所形成的 PVA 微球亲

水性较强.图 5 存在未反应的醛基特征峰,峰强度较弱,说明交联反应中存在少量单缩醛反应.本试验条件下,缩醛反应产物 H_2O 在乳化微球表面的积累能够降低反应平衡常数,减少缩醛反应的进行,而无水产生的半缩醛反应将得到充分地进行,但是随着 GA 量的增加,单缩醛反应的量可能会有所提高,关于 GA 量对交联反应进一步的影响,将需要进一步深入研究.

表 1 PVA 固体和 PVA 微球中羟基的相对强度对比

Table 1 Comparison of the relative intensity of hydroxy group between PVA solid and PVA microsphere

PVA	OH 伸缩振动 CH ₂ 不对称振动	OH 伸缩振动 CH ₂ 对称振动	OH 伸缩振动 CH ₂ 变形振动
固体	1.177	1.192	1.327
微球	1.046	1.165	1.256

2.3 PVA 微球带电性

通过物理方法进行预涂动态膜的制备,需要配

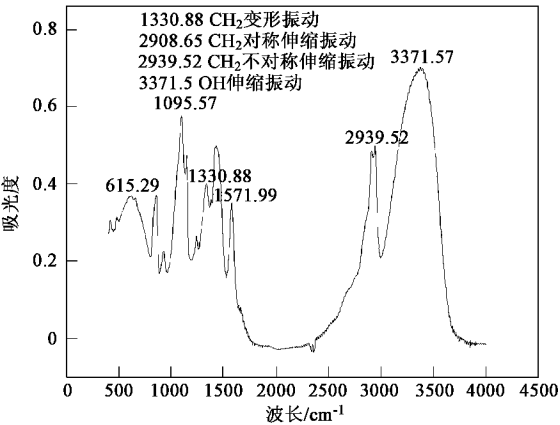


图 4 PVA 的红外波谱分析
Fig.4 FTIR analysis of PVA substance

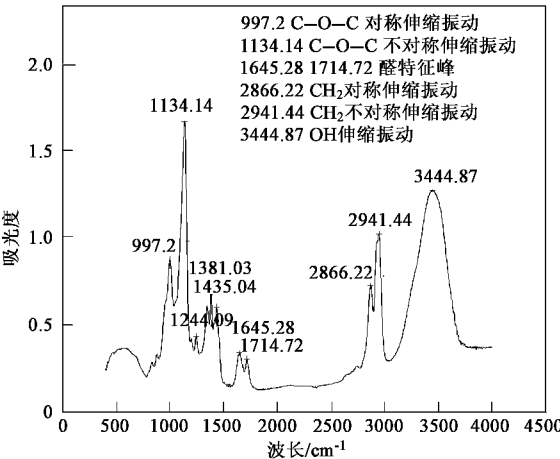


图 5 PVA 微球的红外波谱分析
Fig.5 FTIR analysis of PVA microsphere

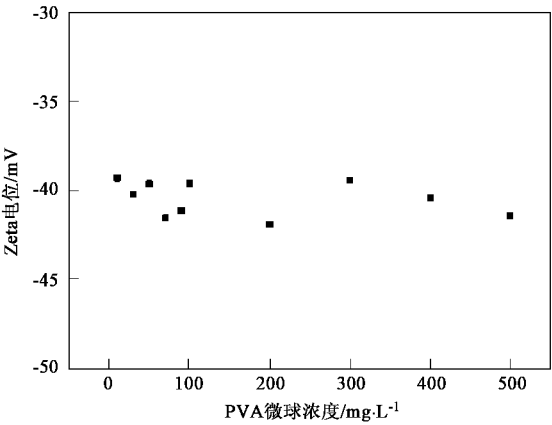


图 6 不同浓度 PVA 微球溶液的 Zeta 电位值
Fig.6 Zeta-potential of different PVA microsphere concentration

考察了 3h 内 PVA 微球对 EPS 的吸附性能,发现 PVA 微球对 EPS 吸附量很低,吸附量随时间变化不明显,进一步证明 PVA 微球具有抗吸附污染的性能如表 2 所示.因此 PVA 微球作为预涂剂,在膜表面形成的动态膜能够有效地减低活性污泥污染物质在其表面的吸附沉积,提高曝气产生错流剪切作用的效果,有效控制膜表面滤饼层的积累和压缩,达到抗污染的目的^[27].

表 2 PVA 微球对 EPS 吸附试验结果					
Table 2 Result of EPS adsorption on PVA microsphere					
EPS	时间/h				平均吸附量 /mg·g ⁻¹
	0	1	2	3	
蛋白质/mg·L ⁻¹	35.99	34.45	34.12	33.97	0.543
多糖/mg·L ⁻¹	31.37	29.63	28.23	29.31	0.694

2.5 SEM 观察结果

图 7 显示的利用工业滤布作为多孔基质, PVA 微球作为预涂剂形成的动态膜过滤活性污泥溶液后的 SEM 照片,可以发现工业内部沉积了 PVA 微球的

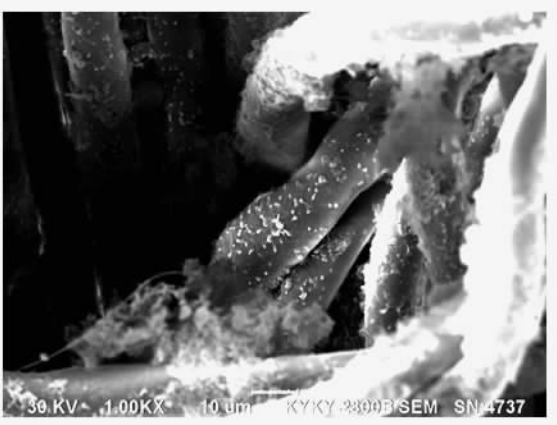


图 7 PVA 微球在滤布内部纤维上的 SEM
Fig.7 SEM of PVA microsphere on cloth internal fiber

置一定浓度的预涂液,为了考察不同浓度预涂液中 PVA 微球稳定性及其表面带电性^[21~23],对不同浓度预涂液的 Zeta 电位进行测定,结果如图 6 所示.可以发现 PVA 微球溶液的 Zeta 电位与浓度相关性不大,均小于 -39 mV,说明 PVA 微球表面呈电负性,且稳定性较好.

Wilén 等^[24]研究发现活性污泥颗粒表面带有大量负电荷,Zeta 电位通常在 -10 ~ -30 mV 之间,主要由于活性污泥絮体中胞外多聚物含有大量的羧基、硫酸根、磷酸根等带负电官能团所致.

众多研究表明,膜表面或膜表面附着带负电涂层时,静电排斥作用会抑制活性污泥在膜面上的吸附,从而减轻膜污染^[25,26].本试验所制备的 PVA 微球表面带有强烈的电负性,能够很好地达到抗污染的目的.

2.4 PVA 微球对 EPS 吸附性能

纤维丝基本上保持了原貌,没有污染物质粘附在其周围.图 8 是图 7 内部纤维丝放大 5000 倍的 SEM 照片,说明新型预涂剂 PVA 微球能够在多孔底膜材质的表面和内部沉积,达到形成改性动态膜的目的.但如何利用 PVA 微球作为预涂剂,在多孔底膜表面和内部形成高效均匀动态膜还要进一步深入探讨.

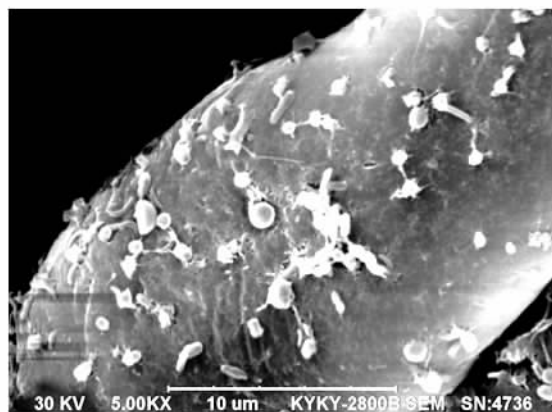


图 8 工业滤布纤维丝上 PVA 微球的 SEM

Fig.8 SEM of PVA microsphere on one fiber

3 结论

(1)通过聚乙烯醇(PVA)与戊二醛(GA)的乳化交联试验制备了新型的预涂剂 PVA 微球,并对其形成的反应机理进行了分析,确定交联反应主要发生的是半缩醛反应,因此形成的 PVA 微球不会过多减少 PVA 胶束的表面羟基量,仍然具备强亲水性.

(2)试验制备的 PVA 微球重现性好,粒径的单分散好,而且具备电负性,能够对活性污泥产生静电排斥作用,且其对形成膜污染的主要成分 EPS 类物质(蛋白质、多糖)的吸附作用很弱分别为 $0.543 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.694 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,能够很好地达到抗污染的目的.

(3)试验证明高浓度的 PVA 微球预涂液也呈现出良好的稳定性能,其 Zeta 电位小于 -39 mV ,能够在多孔底膜的表面和孔道内壁上快速均匀的形成动态膜,SEM 照片呈现了 PVA 微球在工业滤布膜内部纤维丝上形成的动态膜.

参考文献:

- [1] 黄霞,桂萍,范晓军,等.膜生物反应器废水处理工艺的研究进展[J].环境科学研究,1998,11(1): 40~44.
- [2] Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T, *et al.* Direct Solid-Liquid Separation Using Hollow Fiber Membrane in an Activated Sludge Aeration Tank [J]. Wat Sci Tech, 1989, 21(1): 43~54.
- [3] 孟凡刚,张捍民,于连生,等.活性污泥性质对短期膜污染影响的解析研究[J].环境科学,2006,27(7): 1348~1352.
- [4] 杨亚楠,王鹏,郑庆柱.改性高分子超滤膜的研究进展[J].离子交换与吸附,2005,20(1): 87~94.

- [5] 武小鹰,郑平,徐红亮,等.动态膜技术及其在环境工程中的应用[J].膜科学与技术,2003,23(3): 49~53.
- [6] 乔森,张捍民,张兴文,等.动态膜技术的研究进展[J].中国给水排水,2003,19(12): 29~31.
- [7] Galjaard G, Buijs P, Beerendonk E, *et al.* Pre-coating (EPCE) UF membranes for direct treatment of surface water [J]. Des, 2001, 139(1-3): 305~316.
- [8] Megat Johari M M N, Fakhrol F R, Mohamed T H, *et al.* Performance of flexible membrane using kaolin dynamic membrane intreating domestic wastewater [J]. Des, 2002, 147(1-3): 263~268.
- [9] Ye M S, Zhang H M, Wei Q F, *et al.* Study on the suitable thickness PAC precoated dynamic membrane coupled with a bioreactor for municipal wastewater treatment [J]. Des, 2006, 194(1-3): 108~120.
- [10] 卓琳云,李俊,陈季华,等.高岭土动态膜的制备[J].膜科学与技术,2006,26(3): 37~40.
- [11] Al-Malak M H, Anderson G K. Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater [J]. J Membr Sci, 1996, 121(1): 59~70.
- [12] Al-Malak M H, Anderson G K, Almasi A. Treatment of Anoxic pond effluent using crossflow microfiltration [J]. Wat Res, 1998, 32(6): 3738~3746.
- [13] Cai B, Ye H, Yu L. Preparation and separation performance of a dynamically formed MnO_2 membrane [J]. Des, 2000, 128(3): 247~256.
- [14] Altman M, Semiat R, Hasson D. Removal of organ foulants from feedwaters by dynamic membranes [J]. Des, 1999, 125(1-3): 65~75.
- [15] 徐寅汇,武小鹰,吕少虹,等.动态陶瓷膜的制备及应用研究[J].水处理技术,2003,29(3): 134~136.
- [16] Li N, Liu Z Z, Xu S G. Dynamically formed Poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics [J]. J Membr Sci, 2000, 169(1): 17~28.
- [17] Pierre L C, Vicki C, Tony A G, *et al.* Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment [J]. J Membr Sci, 2006, 284(1): 17~53.
- [18] Frolund B, Palmgren R, Kristian K. *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Wat Res, 1996, 30(8): 1749~1758.
- [19] 耿霞,梁冰,梁玉祥,等.苯酚-硫酸导数光谱法快速测定中药中多糖的研究[J].四川大学学报,2002,34(3): 62~64.
- [20] McEvoy J M, Duffy G, Moriarty E M, *et al.* The prevalence and characterisation of *Cryptosporidium* spp. in beef abattoir water supplies [J]. Wat Res, 2005, 39(15): 3697~3703.
- [21] 郑忠.胶体科学导论[M].北京:高等教育出版社,1989. 83~97.
- [22] 沈钟,赵振国,王果庭,等.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,1997. 119~126.
- [23] Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications [M]. New York: VCH Publishers, 1991. 16~24.
- [24] Wilen B M, Jin B, Lant P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties [J]. Wat Res, 2003, 37(9): 2127~2139.
- [25] 李艳松.膜污染因子识别与凝胶层结构分析[D].大连:大连理工大学,2006. 37~40.
- [26] So-Ryong C, Yong-Tae A, Seok-Tae K, *et al.* Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR) [J]. J Membr Sci, 2006, 280(1): 572~581.
- [27] Seok-Tae K, Arun S, Eric M V, *et al.* Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration: mechanisms of deposition and release [J]. J Membr Sci, 2004, 244(1): 151~165.