

不同组分的有机物对膜过滤通量下降的影响

周贤娇¹, 董秉直^{2*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用 DAX-8、XAD-4、IRA-958 型树脂将自来水中有机物分离成强疏水性、弱疏水性、极性亲水性、中性亲水性有机物, 以聚偏氯乙烯、聚醚砜、醋酸纤维 3 种材质的膜对各组分水样进行膜过滤试验, 研究不同组分的有机物对膜过滤通量的影响。结果表明, 过滤原水时, PES 膜、PVDF 膜和 CA 膜的通量分别比初始通量下降了 67%、59% 和 19%, 表明疏水性越强的膜, 越容易造成污染。就各种组分对通量的影响而言, 过滤中性亲水性组分的通量下降为初始通量的 41% ~ 75%, 而弱疏水性组分为 6% ~ 33%, 表明中性亲水性组分对膜过滤通量的影响最大。3 种膜中, CA 膜对中性亲水性组分的截留率最高, 达 14.69%, 但通量下降程度却最小, 说明膜通量下降的程度并不与有机物截留总量正相关。对膜污染机制进行探讨后发现, 对于截留分子量较大的超滤或微滤膜, 相对分子质量 $> 3 \times 10^4$ 的中性亲水性组分通过堵塞膜孔内部, 从而造成严重的膜污染; 而对于截留分子量较小的超滤膜, 中性亲水性组分由于无法进入膜孔, 主要在膜表面形成滤饼层, 从而对膜通量的影响较小。

关键词:天然有机物; 超滤/微滤膜; 膜污染; 有机物的亲疏水性; 通量

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0432-07

Effect of Different Organic Fraction on Membrane Flux Declines

ZHOU Xian-jiao¹, DONG Bing-zhi²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Organic matter in the tap water was isolated into strongly hydrophobic acids, weakly hydrophobic acids, charged hydrophilic and neutral hydrophilic by DAX-8, XAD-4 and IRA-958 synthetic resins. Filtration tests using polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethersulphone (PES) and cellulose acetate (CA) membranes were conducted to investigate the contribution of different organic fractions to membrane fouling. The results show that in filtration of raw water, flux declines with PES, PVDF and CA membrane are 67%, 59% and 19% of the initial flux, indicating that the more hydrophobic membrane resulted in more severe fouling. For the effect of different fractions on flux, flux decline with neutral hydrophilic is 41%-75% of the initial flux, whereas weakly hydrophobic acids is 6%-33%, suggesting that neutral hydrophilic has a great impact on filtration flux. Among three membranes tested, CA membrane shows the lowest flux decline compared with other membranes in spite of rejection of as high as 14.69% of neutral hydrophilic, suggesting that the extent of flux decline may not be associated with the total amount of NOM removed. The mechanism of fouling was discussed and found that the neutral hydrophilic fraction with greater than 3×10^4 of molecular weight caused a significant flux decline, through blocking the pore for the MF or UF having greater relative molecular mass cut-off (MWCO), but resulted in a little impact on flux with the UF having lower MWCO, through forming cake layer on the surface of membrane due to not entering the inside of pore.

Key words: NOM; UF/MF membrane; membrane fouling; hydrophobic/hydrophilic of NOM; membrane flux

低压膜技术如超滤膜和微滤膜, 由于处理水水质优于传统的饮用水处理工艺, 因此在饮用水领域的应用正得到越来越多的重视^[1~3]。膜过滤在饮用水处理中所遇到的最重要的问题是膜污染。膜污染会引起通量下降或膜压差上升, 导致运行费用和制水成本的增加^[4,5]。天然有机物(NOM)是导致膜污染的最主要的因素。深入了解有机物在膜污染中的作用对揭示膜污染机制, 提出相应的防止技术有着重要的意义。因此, 有机物特性对膜污染的影响一直是国内外研究者关注的焦点。天然有机物是一种具有不同分子量和官能团的非均匀混合性物质^[6~8], 其重要特性是相对分子质量和亲疏水性。天然水中的有机物可分为 4 种组分, 强疏水性、弱疏水性、极性

亲水性和中性亲水性有机物^[9~11]。强疏水性组分具有较大的分子量, 约占总有机物的 50% 左右, 主要为腐殖酸类; 亲水性组分具有较小的分子量, 约占总有机物的 25% 左右, 主要由多糖类, 蛋白质和氨基酸等构成。近年来的研究发现, 一部分中性亲水性有机物具有较大的相对分子质量; 而弱疏水性组分的分子量位于强疏水性和亲水性之间, 约占总有机物的 25% 左右, 主要由富里酸构成。由于天然有机物是这 4 种组分的混合物, 为了更清楚了解它们各自

收稿日期: 2008-02-27; 修订日期: 2008-05-07

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02)

作者简介: 周贤娇(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理技术, E-mail: zxj@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn

对膜污染的影响,近年来的研究是采用树脂吸附的方法将 4 种组分分离成独立的组分,然后分别研究其对膜污染的作用. Carroll 等^[12]和 Fan 等^[13]将有机物分离成 4 种组分,并分别进行微滤膜的过滤试验后发现,中性亲水性有机物所造成的通量下降最严重. Jarustthirak 等^[14]也指出,相对分子质量较大的亲水性有机物对膜的污染最大. Gray 等^[15]采用 2 种水源水进行试验,结果发现某水源中的疏水性有机物是主要的膜污染物,而另一水源中的亲水性有机物却是主要的膜污染物,表明膜污染与水源有关. 一些研究者报道了不同的结果,如 Aoustin 等^[16]发现,疏水性组分是造成通量下降和膜污染的最重要的因素. James 等^[17]对纳滤膜的试验表明,疏水性有机物造成了严重的通量下降,而亲水性有机物对通量的影响较小. 可见,不同组分的有机物对膜污染的作用不同,但哪种组分对膜污染的贡献最大,目前还存在不同的观点. 这可能与试验的水源以及膜材质有关,说明膜污染不仅与有机物的种类,还与膜的性能有关. 为了更深入地了解有机物对膜污染的影响,有必要采用不同的水源和膜材质,研究不同组分有机物对膜污染影响. 此外,目前有关的研究仅限于国外,还鲜见国内的相关报道.

本研究采用 DAX-8、XAD-4、IRA-958 型树脂将水样中有机物分离成强疏水性、弱疏水性、极性亲水性、中性亲水性有机物,并采用 3 种不同截留分子量和材质的超滤膜和微滤膜,考察有机物各组分对不同膜通量的影响,以期了解不同有机物组分对膜污染的贡献.

1 材料与方法

1.1 水质

试验采用反渗透膜对实验室自来水进行浓缩,浓缩后水样 TOC 为 19.59 mg/L. 实验室自来水原水 TOC = 4.925 mg/L, $UV_{254} = 0.103\text{ cm}^{-1}$, $SUVA = 2.09\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$. 自来水中各组分所占比例如表 1 所示.

表 1 自来水中有机物组成/%

Table 1	Organic matter fractions of potable water/%			
有机物	强疏水性	弱疏水性	中性亲水性	极性亲水性
所占质量分数	29.92	16.28	24.52	29.28

1.2 亲疏水性有机物的分离

试验流程如图 1, 吸附树脂采用 Amberhite DAX-8、XAD-4、IRA-958 型. 水样通过吸附柱的流速

控制在 1.5 ~ 2.5 mL/min, 洗脱时的流速控制在 0.5 ~ 1.0 mL/min. 将 1g 树脂装入吸附柱内压实. 使用前用超纯水(Milli-Q)清洗,直至出水的 TOC 与超纯水的相一致. 浓缩后的水样用 0.45 μm 膜过滤,并用 1 mol/L HCl 将 pH 值调节至 2.0,依次通过 DAX-8、XAD-4 树脂柱. DAX-8 树脂吸附的有机物为强疏水性有机物,而 XAD-4 树脂吸附的有机物为弱疏水性有机物,分别用 0.1 mol/L NaOH 洗脱吸附在 DAX-8、XAD-4 树脂上的有机物. 未被 DAX-8、XAD-4 树脂吸附的有机物是亲水性有机物. 亲水性有机物水样用 1 mol/L NaOH 将 pH 值调至 8.0,然后通过 IRA-958 树脂吸附柱,被 IRA-958 吸附的有机物为极性亲水性有机物. 最后,用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L NaCl 混合液洗脱吸附在 IRA-958 树脂上的有机物. 未被 IRA-958 树脂吸附的成分是中性亲水性有机物.

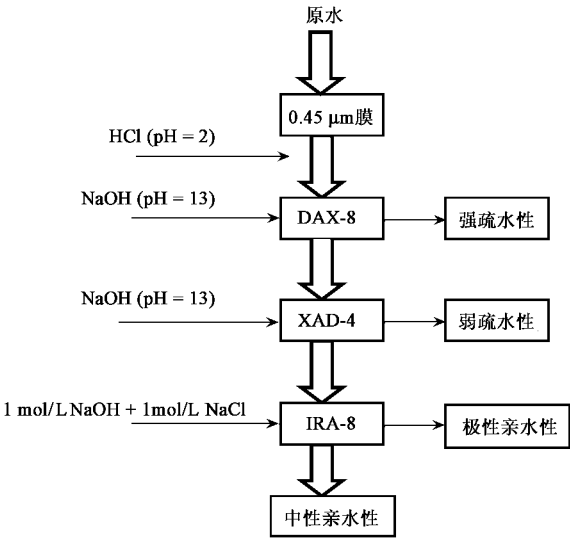


图 1 有机物亲疏水性分离流程
Fig. 1 Fractionation procedure

1.3 膜过滤试验

膜过滤器采用中国科学院上海原子核研究所膜分离技术研究开发中心提供的杯式过滤器. 有效容积 300 mL,有效过滤面积 $3.32 \times 10^{-3}\text{ m}^2$, 内有磁力搅拌装置. 采用 5 L 的密闭容器作为原水箱,向杯式过滤器中提供原水. 过滤方式采用终端过滤,高纯氮气作为驱动压力,操作压力为 0.1 MPa. 膜过滤的透过液经过电子天平精确称量后,由计算机对数据进行记录. 试验所采用超滤膜的性能如表 2 所示. 膜使用之前,均用超纯水浸泡 24 h. 每次过滤之前,先用去离子水过滤膜,待其通量稳定后再过滤水样. 把水样过滤初始时的通量记为 J_0 , 过滤过程中的通量记

为 J , 并将水样过滤通量 J/J_0 作为通量进行不同工况的比较. 每个试验工况均采用新膜, 试验用水样均先用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤, 以避免悬浮胶体和固体的影响. 试验水样的 pH 均调节至 7.0.

1.4 分析方法

总有机碳 (TOC) 采用日本岛津公司生产的 TOC-V_{CPII} 测定仪测定; 254 nm 波长紫外吸收值 (UV_{254}) 采用美国 HACH 公司 DR5000 紫外可见分光

光度计测定. 水样测定 TOC 和 UV_{254} 时, 均预先用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤. 去离子水由美国 Millipore 公司的 Gradient 纯水机制备, 出水的电阻为 $18.2\text{ M}\Omega$. Ca 离子测定采用美国 PerkinElmer 公司的 A Analyst 400 原子吸收光谱仪, 电导率采用美国 Fisher 公司的 AB30 电导仪. 有机物的相对分子质量测定采用日本岛津公司的 LC-10ADVP 凝胶色谱仪, 检测器为 SPA20 紫外检测器, 测定波长为 254 nm .

表 2 试验膜的性能

Table 2 Characteristics of membrane

膜材质	截留相对分子质量	接触角/(°)	纯水通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	生产厂家
聚偏氟乙烯(PVDF)	15×10^4	49.5	722.89	中国科学院上海原子核研究所膜技术研究发展中心
聚醚砜(PES)	10×10^4	78.5	650.60	中国科学院生态环境研究中心北京中科膜技术有限公司
醋酸纤维素(CA)	$0.1\text{ }\mu\text{m}$	43	867.47	美国 Millipore 公司

2 结果与分析

2.1 有机物不同组分的水质

采用自来水作为试验水样. 将原水、强疏水性、弱疏水性、中性亲水性、极性亲水性组分用超纯水 (Milli-Q) 调节 TOC 至 5 mg/L 左右, 并将 pH 值调到 7 左右, 用 1 mol/L CaCl_2 和 1 mol/L NaCl 分别将各组分的 Ca^{2+} 、电导率调至相近. 从而得到 TOC、pH 值、 Ca^{2+} 和电导率大致相近的不同组分的水样. 它们过膜之前的 TOC、 UV_{254} 、pH 值、 Ca^{2+} 和电导率如表 3 所示.

表 3 3 种膜过滤前各有机物组分的水质¹⁾

Table 3 Water qualities for each fraction before three kinds membrane filtrations

水样	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV_{254} / cm^{-1}	SUVA / $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$	pH	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率 / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
A-1	5.182	0.093	1.79	7.02	23.43	5.468
A-2	4.684	0.113	2.41	7.00	16.43	5.539
A-3	4.916	0.093	1.89	7.03	16.10	5.523
A-4	4.935	0.057	1.15	7.01	17.46	5.572
A-5	5.191	0.097	1.86	7.00	19.08	> 20
B-1	5.169	0.106	2.05	7.00	103.56	5.340
B-2	5.547	0.129	2.32	7.02	104.95	5.307
B-3	5.110	0.112	2.19	7.03	106.03	5.343
B-4	4.855	0.056	1.15	7.01	105.03	5.300
B-5	5.465	0.125	2.28	7.05	102.13	> 20
C-1	4.998	0.098	1.96	7.02	72.63	3.350
C-2	5.418	0.139	2.57	7.04	77.55	3.218
C-3	4.732	0.097	2.05	7.01	79.08	3.277
C-4	5.629	0.063	1.12	7.06	70.13	3.146
C-5	5.454	0.124	2.27	7.04	66.15	> 20

1) A: PVDF 膜; B: PES 膜; C: CA 膜; 1: 自来水原水; 2: 强疏水性; 3: 弱疏水性; 4: 中性亲水性; 5: 极性亲水性

2.2 不同组分的有机物对膜过滤通量的影响

采用原水和有机物各组分分别对 PVDF、PES、CA 膜进行膜过滤试验, 试验结果如图 2 ~ 图 4 所示. 对于 3 种膜, 中性亲水性组分的膜通量下降最为严重, 且一直呈下降趋势, 通量分别下降了 69%、75%、41%; 原水次之. 强疏水性、弱疏水性以及极性亲水性组分对膜通量的影响较小, 通量呈缓慢下降趋势, 最后趋向稳定. 本试验结果与 Gray 等^[15] 的试验结果相一致, 表明中性亲水性有机物是引起通量下降的主要因素. 极性亲水和强疏水组分的 SUVA 值最高 (表 3), 但对通量的影响却很小. SUVA 值反映了有机物的芳香结构和共轭双键的程度, 即腐殖酸含量的多少. 许多研究指出, 腐植酸是造成膜污染的主要因素^[18,19]. 但近年来, 更多的研究认为, SUVA 低的中性亲水性有机物, 如氨基酸、多糖和蛋白质是造成膜污染的主要因素^[20].

与其它组分相比, 原水和中性亲水性组分对 3 种材质膜通量的影响较大, 但是 3 种膜通量下降程度却各不相同. PVDF 膜过滤结束时, 原水、中性亲水性组分的通量分别下降了 59%、69%; PES 膜的通量下降高达 67%、75%; 而对于 CA 膜, 通量仅下降了 19%、41%. 由此可见, 原水和中性亲水性组分对 PES 膜所产生的污染最为严重, 其次为 PVDF 膜, 而影响最小的为 CA 膜. 这说明对于同样的有机物组分, 不同材质的膜所造成的污染程度也不一样, 表明膜材质也是影响膜通量的因素之一. 由表 2 可知, PES 膜的接触角为 78.5° , 说明该膜的疏水性较强, 而 PVDF 膜与 CA 膜的接触角分别为 49.5° 和 43° , 表明亲水性较强. 过滤原水、中性亲水性组分时, PES

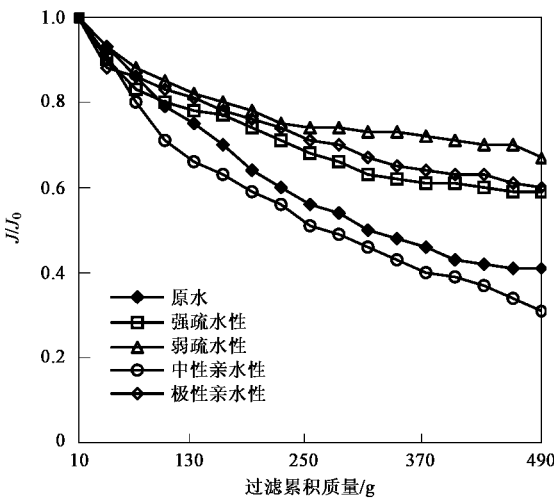


图 2 有机物各组分对 PVDF 膜通量的影响
Fig.2 Effect of every fraction on PVDF membrane flux

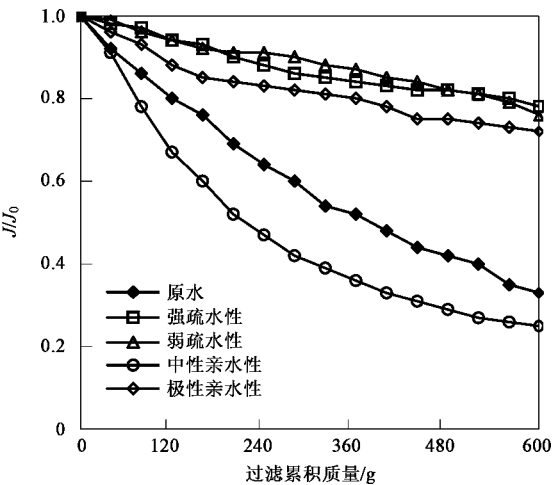


图 3 有机物各组分对 PES 膜通量的影响
Fig.3 Effect of every fraction on PES membrane flux

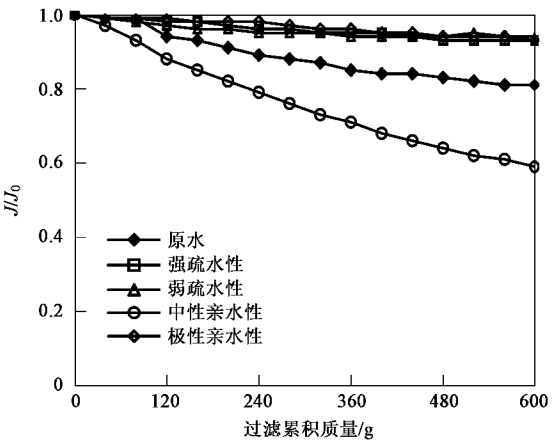


图 4 有机物各组分对 CA 膜通量的影响
Fig.4 Effect of every fraction on CA membrane flux

膜过滤通量下降的程度明显比 PVDF 膜、CA 膜严重,表明膜疏水性越强,原水、中性亲水性组分对其通量的影响越大.

膜对有机物各组分的截留情况如图 5 所示.对于原水,CA 膜截留有机物最多,截留率为 6.26%, PES 膜次之, PVDF 膜截留有机物最少,截留率为 4.89%.但从图 2~图 4 可知,过滤原水时, PES 膜通量下降最多, PVDF 膜次之,而 CA 膜的通量下降最少.可见,膜通量下降的程度并不与有机物截留总量正相关.从膜截留有机物各组分分析(图 5), PVDF 膜截留最多的组分为中性亲水性有机物,截留率为 7.66%,其次为弱疏水性和强疏水性,截留率分别为 5.88%、5.51%; PES 膜截留最多的组分为强疏水性,截留率为 14.21%,其次为弱疏水性和中性亲水性,截留率分别为 11.62%、10.46%;而 CA 膜截留最多的组分为中性亲水性有机物,截留率为 14.69%,其次为弱疏水性和强疏水性,截留率分别为 13.46%、6.33%.3 种膜对极性亲水性组分截留都很少,其中 CA 膜截留的最多,截留率为 4.16%.可见,3 种膜对中性亲水性、强疏水性、弱疏水性有机物截留的较多.但从图 2~图 4 可知,强疏水性、弱疏水性组分对膜污染的影响较小,而中性亲水性有机物造成了严重的通量下降,进一步膜截留的有机物越多并不意味着其通量下降也越严重.

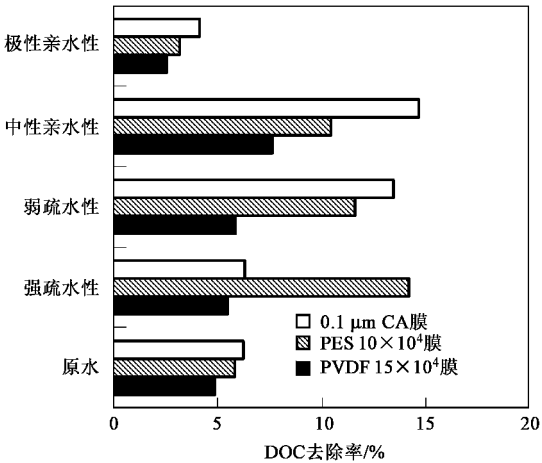


图 5 3 种材质膜对不同组分有机物的截留效果
Fig.5 Effects of three kinds of membranes on rejection of every fraction

2.3 有机物相对分子质量对膜过滤通量的影响
各组分的相对分子质量分布如图 6 所示.由此可知,各组分有机物均集中在相对分子量3 600~800 范围内.极性亲水性组分响应值最高,其次为弱疏

水、原水和强疏水.中性亲水性组分响应值最低,并且在 800 左右有一峰值.有机物各组分的相对分子质量的响应强弱大小基本与表 2~表 4 的 SUVA 大小相吻合.由于凝胶色谱采用紫外检测器,其响应值的大小反映了各组分的苯环结构或共轭双键的不饱和和有机物含量的多少.中性亲水组分主要由非腐殖类的有机物构成,如蛋白质、氨基酸和多糖类等,这类有机物对紫外的响应较弱.

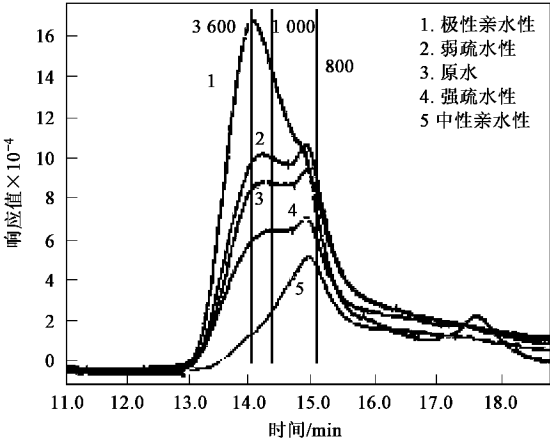


图 6 原水及有机物各组分的相对分子质量分布
Fig.6 Distribution of molecular weight for raw water and every fraction

图 7 为有机物各组分膜过滤前后的凝胶色谱图.原水在相对分子质量1 000有明显下降,强疏水性、弱疏水性均有同样的现象,这说明膜对原水在该分子量上截留的有机物主要为强疏水和弱疏水组分.中性亲水性与极性亲水性组分在所检测的分子量范围内没有显示出截留的现象.这与图 5 中 3 种膜对中性亲水性组分的截留量较多的现象相矛盾.强疏水和弱疏水组分的共同特征是这类有机物带有极性官能团,如羧酸基团.这样的极性基团在天然水中呈负电性,而膜表面通常呈负电性.由于同性电荷相斥,因而为膜所截留.因此,尽管它们的尺寸小于膜孔径,由于电性相斥的缘故,也可为膜所截留去除.中性亲水有机物没有极性官能团,因而不带有电荷,膜对它的截留主要是机械筛分,因而在相对分子质量1 000上没有截留效果.

3 讨论

由图 5 可知,膜对极性亲水性组分的截留效果最差,这与凝胶色谱测定结果相吻合,但膜对中性亲水性组分有较好的截留作用,这与凝胶色谱的结果相矛盾.许多研究指出,中性亲水性组分主要由相对

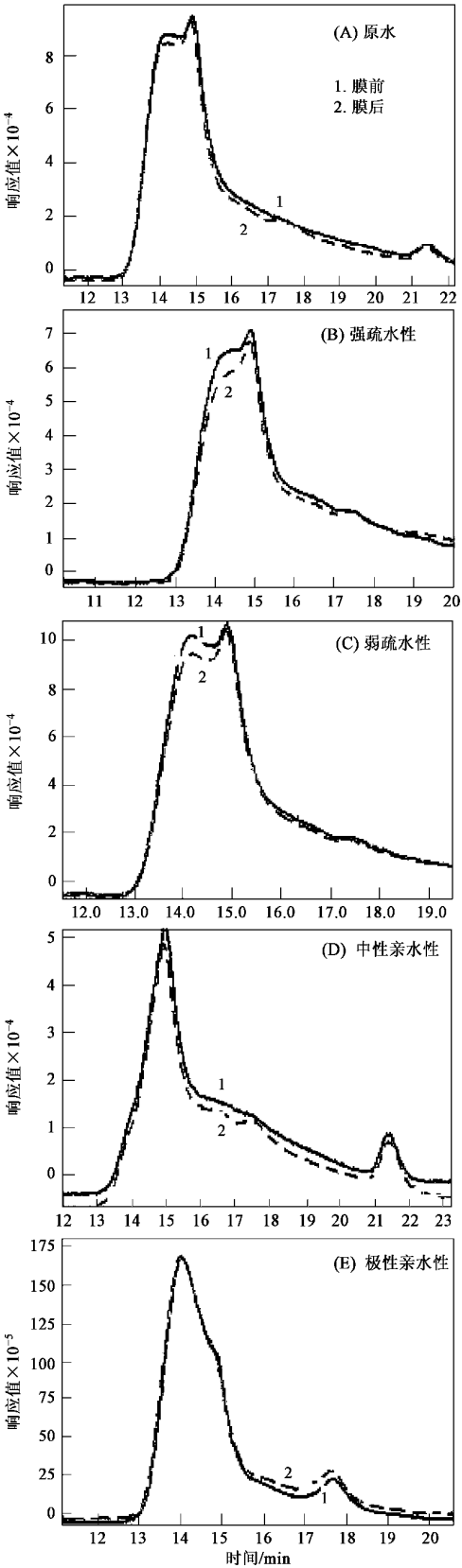


图 7 PVDF 膜过滤前后的有机物各组分的相对分子质量分布
Fig.7 Distribution of molecular weight for NOM of every fraction before and after PVDF membrane filtration

分子质量较大的有机物组成,而这部分是造成膜污染的主要因素^[21,22].在本研究中,由于采用紫外检测器,而这类有机物对紫外的响应较弱.为此,采用 PES 3×10^4 的超滤膜对中性亲水性组分进行预过滤,然后对其滤后液再进行膜试验.图 8 为中性亲水性有机物经 PES 3×10^4 膜与过滤后对 PES 10×10^4 膜通量的影响,结果表明预过滤后的中性亲水性有机物对 PES 10×10^4 膜通量几乎没有影响.而相对分子质量 $> 3 \times 10^4$ 的中性亲水性有机物只占总中性亲水性有机物的 11.59%,这说明小部分的相对分子质量 $> 3 \times 10^4$ 的中性亲水性有机物是造成膜污染的主要因素.

对照图 3 和图 8 可以发现,截留分子量为 10×10^4 的 PES 膜过滤中性亲水性组分时,过滤 600 g 时的通量下降了 75%;而同样膜材质的 3×10^4 膜过滤同样组分时,通量下降了 35%.可见,截留分子量小的膜,其污染程度远低于截留分子量大的膜.这种现象与膜污染的机制有着密切的关系,可以由图 9 解释.

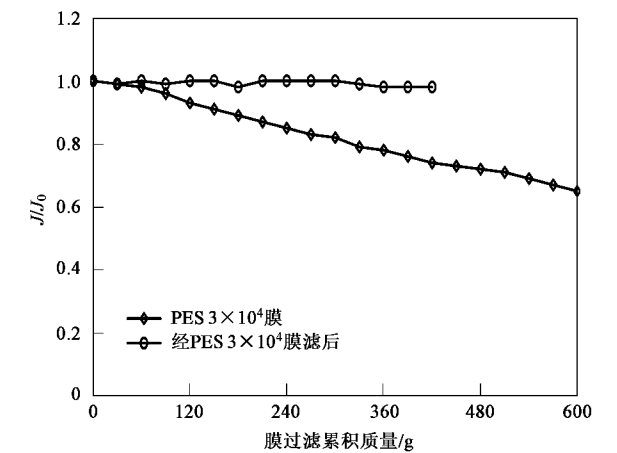


图 8 经 PES 3×10^4 膜预过滤后, PES 10×10^4 膜过滤中性亲水性组分的通量变化

Fig.8 Variation in PES 10×10^4 membrane flux for filtration of neutral hydrophilic fraction after PES 3×10^4 membrane pre-filtration

由于中性亲水性组分的相对分子质量大于截留分子量为 3×10^4 的膜,因而被膜截留累积在膜表面形成滤饼层,形成的过滤阻力较小,对通量的影响也较小;而对于截留分子量为 10×10^4 的膜,中性亲水性组分的相对分子质量小于膜孔,容易进入膜孔内部,同时由于其尺寸大小较接近膜孔,因而不会透过膜,而是沉积在膜孔内部,将膜堵塞,造成严重的膜通量下降.对于强疏水和弱疏水的有机物,其相对分

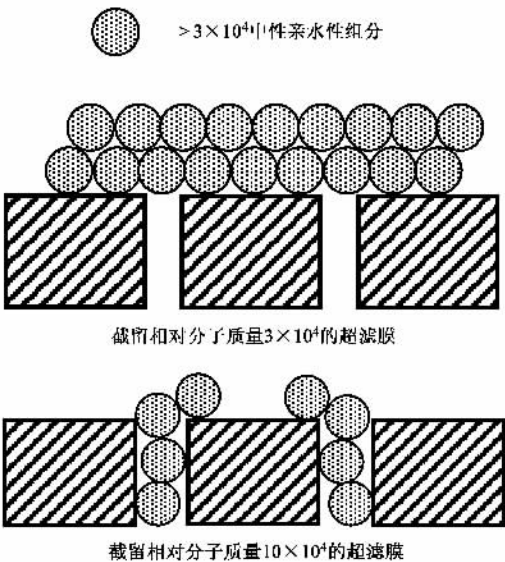


图 9 膜污染机制

Fig.9 Mechanism of membrane fouling

子质量在数千左右(见图 6),由于尺寸大小远小于膜孔(截留分子量 10×10^4),容易透过膜孔,而一部分由于电性相斥的缘故,为膜所截留,但对通量的影响较小(见图 2 ~ 图 4).该机制表明,膜污染的程度与污染物尺寸大小以及采用的膜截留分子量有密切的关系.例如,Howe 等^[23,24]采用 $0.22 \mu\text{m}$ 的微滤膜和截留分子量 10×10^4 的超滤膜处理 5 类不同的原水,发现尺寸在相对分子质量 10×10^4 至 $1 \mu\text{m}$ 的污染物是造成膜通量下降的主要因素.但是, Li 等^[25]却指出,相对分子质量 < 3000 的有机物是膜主要的污染物.这种试验结果的矛盾之处在于不同的研究者采用了不同膜孔径的超滤或微滤膜.前者采用了较大孔径的微滤和超滤膜,而后者采用了截留分子量为 1×10^4 的超滤膜.这些研究者的共同之处在于:造成通量严重下降的污染物尺寸与所采用的膜孔径接近,而这部分有机物在有机物总量中所占的比例很小.由此可见,对膜通量造成严重影响的仅为一小部分的有机物,而大部分有机物对通量的影响较小,这可以解释为何膜污染的程度并不与所截留的有机物总量成正比.

4 结论

- (1)对于所试验的 3 种超滤和微滤膜,中性亲水性组分所造成的膜污染最为严重,其次为原水;而强疏水、弱疏水和极性亲水组分对通量的影响较小.
- (2)疏水性越强的膜,有机物对其污染也越严重.

(3)相对分子质量 $> 3 \times 10^4$ 的中性亲水性组分是造成膜污染的主要因素。

(4)对膜污染机制的研究表明,膜污染的程度与膜截留分子量以及有机物的尺寸有密切关系.尺寸接近膜孔径大小的有机物堵塞膜孔径,造成膜通量的严重下降.由于这类的有机物所占比例较小,因此,膜通量的下降与膜截留有机物的总量并不成正比。

参考文献:

- [1] Jacquemet V, Gaval G, Gherman E C, *et al.* Deeper understanding of membrane fouling issues on a full scale water plant [J]. Desalination, 2006, **199**: 78-80.
- [2] Manttari M L, Puro J, Jokinen N, *et al.* Fouling effect of polysaccharides and humic acid in nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2000, **165**: 1-17.
- [3] 董秉直,冯晶,陈艳,等. 有机物的特性对超滤膜通量的影响[J]. 同济大学学报, 2007, **35**(3): 356-360.
- [4] Schafer A I, Fane A G, Waite T D. Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters[J]. Desalination, 2000, **131**: 215-224.
- [5] Violleau D, Essis-Tome H, Habarou H, *et al.* Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach[J]. Desalination, 2005, **173**: 223-238.
- [6] Maertens A, Swart P, Jacobs E P. Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter [J]. J Membr Sci, 1999, **163**: 51-62.
- [7] Chang Y J, Benjamin M M. Modeling formation of natural organic matter fouling layers on ultrafiltration membranes [J]. J Environ Eng, 2003, **129**: 25-32.
- [8] Hong S, Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membrane [J]. J Membr Sci, 1997, **132**: 152-181.
- [9] 董秉直,曹达文,陈艳. 饮用水膜深度处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 35-37.
- [10] Zularisam A W, Ismail A F, Salim M R, *et al.* The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2007, **212**: 191-208.
- [11] Zularisam A W, Ismail A F, Salim M R, *et al.* Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters [J]. J Membr Sci, 2007, **299**: 97-113.
- [12] Carroll T, King S, Gray S R, *et al.* The fouling of microfiltration membrane by NOM after coagulation treatment [J]. Water Res, 2000, **34** (11): 2861-2868.
- [13] Fan L, Harris J L, Roddick F A, *et al.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. Water Res, 2001, **35**: 4455-4463.
- [14] Jarusutthirak C, Amy G, Croue J P. Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EFOM) isolates on NF and UF membranes [J]. Desalination, 2002, **145**: 247-255.
- [15] Gray S R, Ritchie C B, Tran T, *et al.* Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance [J]. Water Res, 2007, **41**: 3833-3841.
- [16] Aoustin E, Aoustin A I, Fane A G, *et al.* Ultrafiltration of natural organic matter [J]. Separation and Purification Technology, 2001, **22-23**: 63-78.
- [17] James A, Nilson, Francis A D. Influence of NOM composition on nanofiltration [J]. J AWWA, 1996, **88** (5): 53-66.
- [18] 董秉直,冯晶. 有机物对 UF 膜通量的影响[J]. 环境科学学报, 2007, **27** (5): 758-762.
- [19] Wei Y, Andrew L Z. Humic acid fouling during microfiltration [J]. J Membr Sci, 1999, **157**: 1-12.
- [20] Katsuki K, Yasushi H, Yoshimasa W, *et al.* Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. Water Res, 2004, **38**: 3431-3441.
- [21] Gray S R, Ritchie C B B. Effect of fractionated NOM on low-pressure membrane flux declines [J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2004, **4** (4): 189-196.
- [22] Lee N H, Amy G, Croue J P, *et al.* Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Res, 2004, **38**: 4511-4523.
- [23] Howe K J, Clark M M. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**: 3571-3576.
- [24] Howe K J, Marwah A, Chiu K P, *et al.* Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 7908-7913.
- [25] Li C W, Chen Y S. Fouling of UF membrane by humic substance: effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment [J]. Desalination, 2004, **170**: 59-67.