

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2  
第40卷 第2期

# 目次

|                                                                     |                                                               |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响 .....                                      | 李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)                                   |
| 珠三角地区利用 PM <sub>2.5</sub> 反演气溶胶数浓度谱方法 .....                         | 李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)                     |
| 广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性 .....                                | 范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)                 |
| 扬州市 PM <sub>2.5</sub> 中重金属来源及潜在健康风险评估 .....                         | 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)                        |
| 聊城市冬季 PM <sub>2.5</sub> 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析 .....                    | 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)                            |
| 博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源 .....                                     | 宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)                          |
| 某集约化肉鸡饲养场 PM <sub>2.5</sub> 中抗生素抗性基因的分布特征 .....                     | 刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)                         |
| 水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响 .....                                    | 胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)          |
| 滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献 .....                                          | 任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)             |
| 基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析 .....                           | 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)                                   |
| 湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响 .....                                              | 余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)                             |
| 异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险 .....                                          | 李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)                              |
| 珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素 .....                                       | 杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)                                   |
| 北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价 .....                                           | 陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)                          |
| 氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律 .....                                       | 郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)                    |
| 磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响 .....                                   | 王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)               |
| 钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响 .....                                      | 赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658) |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 对镁改性生物炭除磷效果的影响 .....                   | 郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)                             |
| 3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 .....                                         | 吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)                            |
| 硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制 .....                                           | 代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)                    |
| ZnTiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析 ..... | 张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)                                       |
| 高指数晶面 TiO <sub>2</sub> 对铬的吸附及光催化去除 .....                            | 钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)                                       |
| Fe <sup>0</sup> /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B .....                  | 张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)                           |
| 不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制 .....                                           | 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)                              |
| SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能 .....                                           | 张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)                                       |
| 一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制 .....                                            | 薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)                                       |
| 臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水 .....                                          | 王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)                |
| 多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除 .....                                 | 刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)                                   |
| 微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程 .....                                    | 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)                               |
| 从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水 .....                                        | 窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)                                  |
| 夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法 .....                                    | 宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)                                  |
| 硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性 .....                                            | 于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)                    |
| 乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性 .....                                   | 毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)                   |
| DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性 .....                            | 杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)              |
| 间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷 .....                                           | 赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)                        |
| ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行 .....                                       | 韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)                              |
| 进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响 .....                                     | 都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)      |
| ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性 .....                                       | 李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)                               |
| 不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响 .....                                         | 李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)                               |
| 调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行 .....                              | 李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)                                     |
| C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响 .....                                    | 张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)                         |
| 基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性 .....                                         | 王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)                                         |
| 黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征 .....                                            | 姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)                                  |
| 基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化 .....                                    | 祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)                                 |
| 硝化作用对盐碱湿地 N <sub>2</sub> O 排放的影响及其环境因子分析 .....                      | 杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)                     |
| 长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N <sub>2</sub> O 和 NO 排放的影响 .....              | 聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)                             |
| 地膜覆盖和施氮对菜地 N <sub>2</sub> O 排放的影响 .....                             | 倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晚茜, 石孝均, 江长胜 (893)                             |
| 双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系 .....                                          | 肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)                          |
| 多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响 .....                                        | 李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)                             |
| 桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征 .....                                       | 丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)                          |
| 工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析 .....                                           | 李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)                                         |
| 膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响 .....                                    | 林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)                                  |
| 缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征 .....                                            | 陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)                                         |
| 复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献 .....                                            | 张彦军, 郭胜利 (961)                                                |
| 不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征 .....                                    | 王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)                        |
| 宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价 .....                                         | 张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)                               |
| 生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响 .....                                       | 周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)                                    |
| 污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响 .....                                 | 袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)                         |
| 热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件 .....                           | 卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)                     |
| 《环境科学》征订启事 (547)                                                    |                                                               |
| 《环境科学》征稿简则 (828)                                                    |                                                               |
| 信息 (581, 933, 952)                                                  |                                                               |



## 臭氧-CNT膜改性联用工艺阈值通量及膜污染分析

王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾\*

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 采用碳纳米管(carbon nanotube, CNT)对聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)中空纤维超滤膜进行改性, 结合臭氧预氧化技术, 考察了臭氧-CNT膜改性联用工艺的阈值通量及膜表面污染情况。结果表明, 原膜阈通量为  $45 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 联用工艺下阈通量为  $81 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 联用工艺相对原膜阈通量提高了约 80%; 且联用工艺的污染速率最低, 约为  $0.00137 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。相同臭氧投量与 CNT 负载量下, 对比联用工艺阈通量与临界通量运行情况, 得出阈通量下运行过水量高于临界通量运行, 表明阈通量下运行能够缓解膜污染, 延长膜组件的运行时间。膜污染碳平衡实验结果表明, 采用 CNT 对膜改性后, 膜组件的纳污能力与可恢复性得到明显提高, 臭氧氧化能够进一步提高 CNT 改性膜组件的可恢复性, 大幅提高其过水性能和使用时间。

**关键词:** 超滤膜; 二级出水; 碳纳米管; 臭氧; 膜改性; 碳平衡

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0738-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201805074

## Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process

WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, ZHU Xue-dong, DONG Dan, XUE Xiao-lei, MA Yan-lin, LUAN Gui-rong, GUO Jin\*

(School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber ultrafiltration membranes were modified with carbon nanotubes (CNT). Hybrid pre-ozonation and CNT modification were investigated by experimentally manipulating the ozonation process, threshold flux, and membrane fouling. The results showed that the threshold fluxes of the unmodified membrane and hybrid process were  $45 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  and  $81 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , respectively. Additionally, the fouling rate of the hybrid process was about  $0.00137 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$ , which was notably lower compared to other process. The results showed that the filtration volume under threshold flux was higher than that under critical flux with the same CNT loading mass and ozone dosage. This comparison indicated that membrane fouling was alleviated under threshold flux and that the corresponding operation period was extended. Through the carbon balance experiment, the fouling capacity and recoverability improved remarkably after CNT modification. Additionally, ozonation could enhance the recoverability of membranes. The hybrid process examined in this study could dramatically improve the permeability and extend the operation time of the ultrafiltration membrane.

**Key words:** ultrafiltration membrane; sewage effluent; carbon nanotube;  $\text{O}_3$ ; membrane modification; carbon balance

随着超滤膜工艺技术的发展, 超滤 (ultrafiltration, UF) 被广泛应用于水质净化及污水深度处理。在污水深度处理过程中, 有机污染和生物污染是引起超滤膜堵塞的主要原因<sup>[1, 2]</sup>, 膜污染问题严重阻碍了超滤膜工艺在污水深度处理中的进一步推广<sup>[3]</sup>。为了解决膜污染, 膜技术和水处理技术领域的学者开展了膜污染控制、膜污染物识别以及膜污染机制分析的研究<sup>[4~7]</sup>。

低通量运行是实际中经常采用的膜污染控制技术。Field 等<sup>[4]</sup>在 1995 年首次提出临界通量的概念, 当实际通量低于该通量时, 不产生膜污染。在临界通量理论提出后, 许多研究表明理想状态的零污染并未存在, 并且发现在不同通量下膜污染速率也不相同<sup>[8, 9]</sup>。随着研究的深入, 2011 年 Field 等<sup>[7]</sup>提出膜的阈值通量概念, 为临界通量体系内增添了新的一员。阈值通量是指在该通量下, 产生一个低

的或者是接近常数的污染速率, 高于该通量时污染速率迅速增加。阈值通量的测定方式有如下 3 种: ①通过 TMP 与通量的变化进行测定, 当低于阈值通量时 TMP 增长呈线性; 高于阈值通量时 TMP 增长呈曲线增长。但目前的研究中未能有标准化的方法来用于判断阈值通量。大多是从视觉上直接观察, 这会导致评估出的阈值通量值不准确。②通过改变通量来观察每个通量下  $\Delta \text{TMP}$  的变化从而得到阈值通量。当在某一通量时  $\Delta \text{TMP}$  持续不断地增大, 此时为阈值

收稿日期: 2018-05-08; 修订日期: 2018-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478009, 51778014); 北京市教育委员会科技计划项目 (KM201310005011); 北京市优秀人才培养资助青年拔尖团队项目 (2014000026833TD02); 2015 年北京市科技新星计划 (B 类) 项目

作者简介: 王凯伦 (1993 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超滤膜污染的控制与生活污水深度处理技术, E-mail: wang350880576@163.com

\* 通信作者, E-mail: guojin@bjut.edu.cn

量. 但 Beier 等<sup>[10]</sup>的研究证明, 此种方法具有不确定性, 不能够准确地测定出高通量. ③通过对  $dTMP/dt$  的变化来判断高通量. 这种通量阶梯法能够直接地观测到高通量的膜污染速率, 能够有效地得到高通量. 在众多研究中, 使用通量阶梯法测得  $dTMP/dt$  是最为广泛的测定高通量方法.

在众多超滤膜中, 聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 中空纤维超滤膜因其出众的热稳定性和机械性能, 在实际污水再生处理领域受到广泛应用<sup>[11]</sup>. 然而, PVDF 超滤膜较强的疏水性, 使其在使用过程中易发生膜污染<sup>[12, 13]</sup>. 膜污染分析过程中, 探究污染物组分与走向是揭示污染机制的重要一环. 针对膜污染问题, 笔者以往的研究发现, 臭氧-CNT 膜改性联用工艺能够缓解超滤进程中的膜污染, 且作用明显<sup>[14]</sup>. 联用工艺不仅发挥出臭氧的强氧化性和灭菌性<sup>[15, 16]</sup>, 也同时发挥出 CNT 深层截留的性能<sup>[17~19]</sup>. 然而, 联用工艺膜滤进程中的污染物尚未进行更加系统地分析. 在之前研究的基础上, 本文继续针对臭氧-CNT 膜改性联

用工艺进行高通量的研究, 进一步对比了高通量与临界通量下联用工艺的运行情况, 且对膜进水、出水、反洗水和膜表面附着的有机污染物进行了碳平衡分析和三维荧光光谱分析, 以明确各种污染物组成的走向.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 二级出水

本实验所用污水二级出水为北京工业大学的污水中试反应器出水, 原水为北京工业大学生活小区的实际生活污水. 水体采集后, 首先经砂滤处理, 过滤后二级出水水质情况见表 1.

#### 1.1.2 膜材料

本实验所用 PVDF 中空纤维超滤膜膜丝, 在杭州卫士环保科技有限公司购买, 超滤膜组件自制而成; PVDF 片式膜, 膜购自默克密理博公司, 剪裁为直径 3 cm 与针孔过滤器进行组装, 制成膜组件进行过滤实验, 具体参数见表 2.

表 1 二级出水水质

Table 1 Water qualities of sewage effluent

| 项目 | DOC/mg·L <sup>-1</sup> | pH      | TN/mg·L <sup>-1</sup> | TP/mg·L <sup>-1</sup> | COD/mg·L <sup>-1</sup> | UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup> |
|----|------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 参数 | 7.1~12.2               | 7.5~8.6 | 18.1~25.5             | 2.0~5.3               | 30.6~54.0              | 0.15~0.21                           |

表 2 超滤膜性能参数

Table 2 Performance parameters of the ultrafiltration membrane

| 结构类型                  | 中空纤维膜        | 片式膜          |
|-----------------------|--------------|--------------|
| 材质                    | 聚偏氟乙烯 (PVDF) | 聚偏氟乙烯 (PVDF) |
| 标称孔径/ $\mu\text{m}$   | 0.01         | 0.1          |
| 接触角                   | 63.5         | 62.1         |
| 膜纤维内径/mm              | 1            | —            |
| 膜纤维外径/mm              | 1.9          | —            |
| 有效膜面积/cm <sup>2</sup> | 100          | 7            |

#### 1.1.3 碳纳米管

本实验所用 CNT 购自北京纳辰科技发展有限公司, 外径尺寸为 30~50 nm、长度为 5~20  $\mu\text{m}$ , 纯度大于 95%, 比表面积大于 60  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 堆积密度 0.22  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### 1.2 实验装置

#### 1.2.1 连续流 PVDF 中空纤维超滤膜过滤装置

本实验中膜组件改性、水体氧化和超滤实验使用连续流装置完成, 该装置使用恒流-死端方式运行, 过滤水样为实际污水二级出水. 实验设计 4 组平行实验, 分别为: 原水+原膜; 原水+ CNT 改性膜; 氧化水+原膜; 氧化水+ CNT 改性膜. 实验在室温 (20 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$  下进行, 装置流程如图 1 所示, 由砂滤单元, 臭氧预氧化单元, 膜滤单元和自控单元

共 4 和单元构成. 二级出水经过砂滤柱后, 一部分直接进入膜滤单元, 另一部分进入预氧化单元. 臭氧预氧化单元内, 干燥空气经过空气压缩机 (GC-ready SPB-2000, 北京北分索思科技有限公司) 后进入臭氧发生器 (LAB2B, 英国 TRIODEN), 并利用臭氧分析仪 (UV-2100, 美国 IDEAL) 测定臭氧产量. 臭氧由底部进入臭氧反应柱, 与臭氧反应后的水进入缓冲柱, 反应柱与缓冲柱溢出的臭氧经收集后由尾气吸收装置吸收. 本实验中臭氧投加量与 CNT 负载的选择为 0.22  $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$  与 3  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 详细选择原因请参考文献 [14], 膜组件改性的详细方法参考文献 [20]. 本实验主要研究在臭氧-CNT 膜改性联用工艺下膜组件高通量的变化. 自控单元主要由可编程逻辑控制器 (programmable logic controller, PLC) 和电脑构成, 能够实现对电磁阀、蠕动泵、压力传感器、臭氧发生器、臭氧分析仪的自动控制和数据传输. 通过自控单元可以对跨膜压差 (trans-membrane pressure, TMP)、进水通量、进水时间、反洗通量和反洗时间进行自动控制.

#### 1.2.2 连续流 PVDF 片式膜过滤装置

为了研究膜滤进程中的碳平衡, 更好地对进水、出水、反洗水进行收集与测定, 故设计一套小



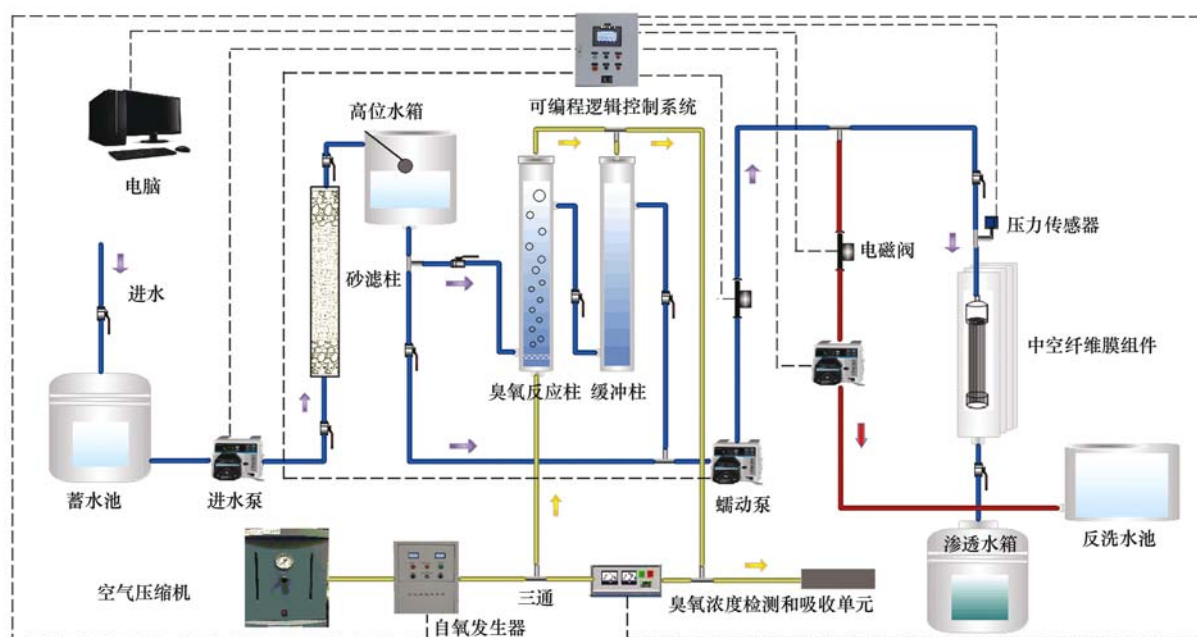


图1 恒流-死端过滤流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of constant flux dead-end system

型PVDF片式膜过滤装置研究使用。PVDF片式膜面积小,具有使用水量小,管路损失小的特点,能够更加精密地满足实验要求。片式膜过滤装置工艺流程图如图2所示。

装置构成为进水罐、出水罐、反洗罐、进水泵、出水泵、压力传感器、片式膜过滤器、PLC、电脑。同样能够对泵以及压力传感器实现自动控制,详见1.2.1节。

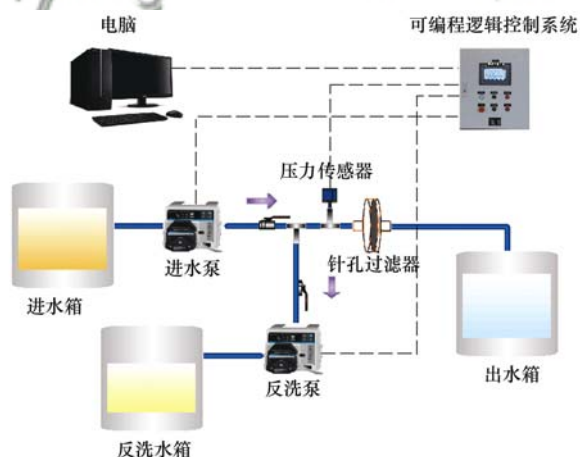


图2 片式膜过滤装置工艺流程示意

Fig. 2 Schematic diagram of plate membrane filtration device

### 1.3 阈通量的确定

本实验中测量阈通量的方法为预压缩通量阶梯度法,该方法在传统的阶梯通量法上进行了改进,在阶梯通量之前加入预压缩通量来增加测量的准确性。如图3所示,在预压缩阶梯通量法中,每个运行周期中包含以下3个阶段:预压缩阶段( $t_{pc} = 1$  min)、过滤阶段( $t_f = 10$  min)、反洗阶段( $t_{bw} = 2$

min)。预压缩阶段的目的是使得过滤阶段压力曲线更加稳定,原理如下:使用一个较大通量运行,从而压缩膜污染,避免现有的膜污染在过滤阶段逐步压缩而使得压力产生变化。通过前期小试得出,在预压缩阶段中通量 $J_{pc}$ 选取为过滤通量 $J$ 的1.7倍能够得到高稳定性的压力曲线。实验选取初始通量 $J_0 = 18 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ,每周变化通量 $\Delta J = 9 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ,最大通量为 $J_{\max} = 144 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。通过过滤阶段TMP的斜率,即 $d\text{TMP}/dt$ 来得出各通量下TMP增长速率。根据达西公式(1)并且测定得出原水与氧化水黏滞系数 $\mu$ 相同,可得出在 $d\text{TMP}/dt$ 基础上除以 $J$ ,即可以侧面考察膜阻力增长情况。

$$J = \frac{\text{TMP}}{\mu R_t} \quad (1)$$

式中, $J$ 为膜通量,  $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ; TMP为跨膜压

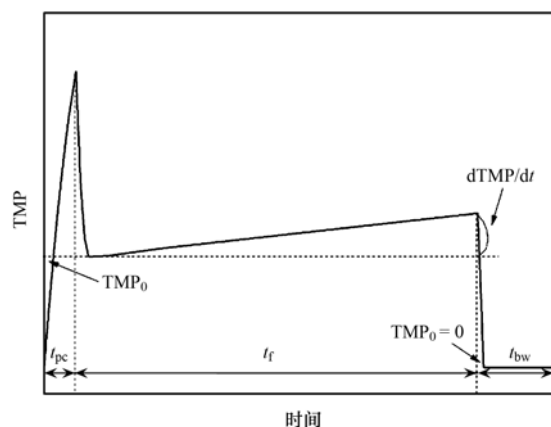


图3 预压缩周期时间和压力

Fig. 3 Time and TMP diagram of single period pre-compression

差, Pa;  $\mu$  为黏滞系数, Pa·s;  $R_l$  为膜阻力,  $\text{m}^{-1}$ .

#### 1.4 水质分析

采用 NPOC 法测定水样中的溶解性有机物 (dissolved organic carbon, DOC). 因二级出水与外部环境长期接触, 因此水样中 POC 含量较低, 总无机碳 (total inorganic carbon, TIC) 含量则较高. 为了降低 TIC 对 DOC 测定造成的影响, 本实验采用 NPOC 法测定水样的 DOC, 并认为  $\text{DOC} \approx \text{NPOC}$ . 先用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液调节水样的 pH 至 2 以下, 然后采用 TOC 仪 (岛津 SHIMADZU, TOC-L) 进行测定.

三维荧光光谱 (excitation-emission matrix, EEM) 用荧光光谱仪 (F-7000, 日本 Hitachi 公司) 测定. 激发波长 ( $E_x$ ) 范围选为 200 ~ 400 nm, 步长选为 5 nm, 狭缝宽度选为 5 nm; 发射波长 ( $E_m$ ) 范围选为 300 ~ 550 nm, 步长选为 1 nm, 狭缝宽度均为 5 nm. 光谱扫描速度选为  $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧-CNT 膜改性联用工艺 阈通量的确定及污染进程

#### 2.1.1 臭氧-CNT 膜改性联用工艺 阈通量的确定

为了研究膜污染过程中污染速率的增长问题, 本实验对臭氧-CNT 膜改性联用工艺的 阈通量进行研究. 本实验中臭氧投加量为  $0.22 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ , CNT 负载量为  $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ; 过滤阶段时间确定为: 预压缩阶段 ( $t_{pc} = 1 \text{ min}$ )、过滤阶段 ( $t_f = 10 \text{ min}$ )、反洗阶

段 ( $t_{bw} = 2 \text{ min}$ ); 实验选取初始通量为  $J_0 = 9 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 每周期变化通量为  $\Delta J = 9 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 最大通量为  $J_{\max} = 144 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ .

图 4 为使用预压缩阶梯通量法对膜组件进行压力测试的 TMP 变化, 由图 4(a) 中可以看出, 在最大通量  $J_{\max}$  时, 膜组件 TMP 最大为 72.3 kPa; 图 4(b) 中最大通量  $J_{\max}$  运行时, 膜组件 TMP 最大为 63.5 kPa; 图 4(c) 中最大通量  $J_{\max}$  运行时, 膜组件 TMP 最大为 48.3 kPa; 图 4(d) 中最大通量  $J_{\max}$  运行时, 膜组件 TMP 最大为 28.1 kPa; 通过对比以上数据能够得出, 原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水、改性膜 + 氧化水在  $J_{\max}$  运行时 TMP 相比原膜 + 原水膜组件分别减少了 12.2%、33.2%、61.1%. 结果表明在预压缩阶梯通量法运行下, 改性膜 + 氧化水 TMP 增长最为缓慢, 抗污染性最强.

图 5 为图 4 中各个膜组件  $d\text{TMP}/dt$ , 得出各通量下 TMP 增长速率, 由于使用预压缩阶梯通量法, 所以在过滤进程中有通量上升和下降两阶段, 可以通过这两阶段数据是否一致来判断, 得出数据的准确性. 从中可以看出各个膜组件的 TMP 增长速率均有平缓上涨阶段和加速上涨阶段, 即其中标注出的速率增加点前后. 观察图 5(a) 在速率增加点前, TMP 增长速率约为  $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , 速率增加点后 TMP 增长速率变化迅速, 在  $J_{\max}$  点已经达到  $1.25 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 观察图 5(b) 在速率增加点前, TMP 增长速率同样约为  $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , 但在  $J_{\max}$  点 TMP

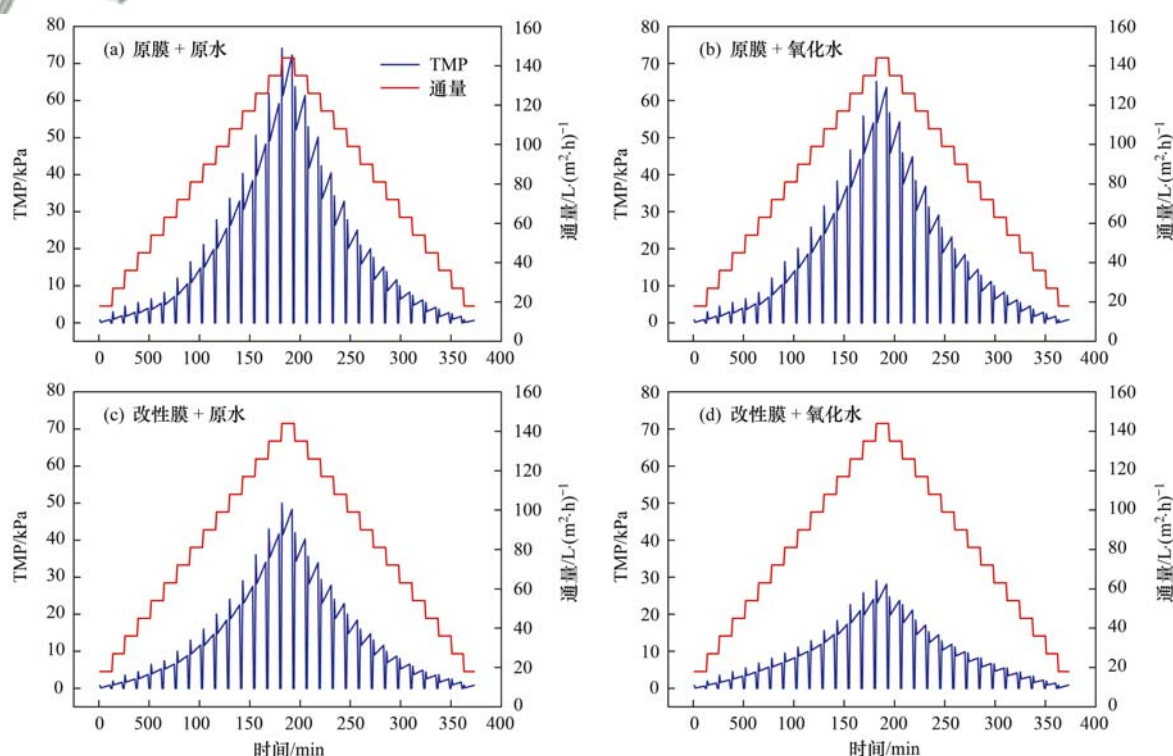


图 4 预压缩通量阶梯法通量与 TMP 变化

Fig. 4 Flux and TMP variation of pre-compression flux-step method



增长速率达到  $1.05 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 图 5(c)、5(d) 具有类似结果, 在速率增加点前 TMP 增长速率同约为  $0.1 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ , 而  $J_{\max}$  点 TMP 增长速率分别为  $0.75 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 对比 4 图中  $J_{\max}$  点 TMP 增长速率得到原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水、改性膜 + 氧化水在  $J_{\max}$  运行时 TMP 增长速率相比原膜 + 原水膜组件分别减少了 16%、40%、60%。表明臭氧-CNT 膜改性联用工艺与原膜相比能够降低过滤进程中的压力增长速率。

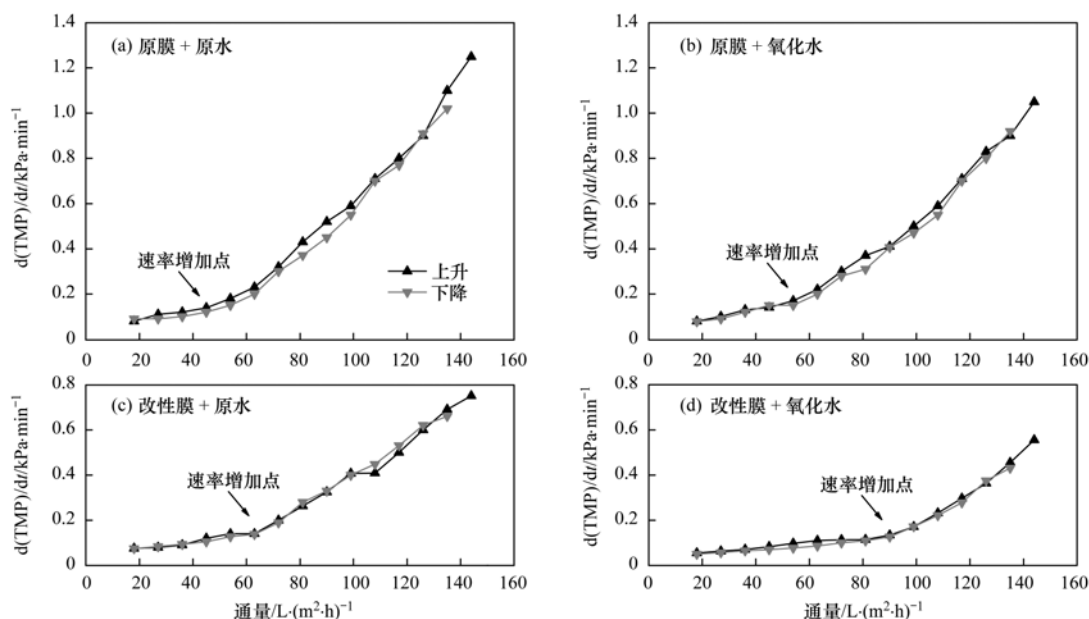


图 5 通量与压力增长速率变化

Fig. 5 Variation in flux and TMP growth rate

在图 5 的基础上, 将各通量下的 TMP 增长速率除以其通量值, 得到图 6 膜组件通量与污染速率的变化, 能够更准确地衡量膜污染情况。观察图 6, 得出污染速率随着通量的增大, 均经过先下降后上升的变化阶段, 此现象与孙国胜等人的研究现象相同<sup>[21]</sup>。分析认为, 在污染初期, 污染物质对膜组件的污染发生较快, 并且初期过滤压力变化非常小, 跨膜压差的增长误差也较大, 同时除去较小的通量, 会得到较大的污染速率。膜污染速率最低点, 即为阈通量点。由图 6 可以观察到其对应的阈通量点分别为 45、54、63 和 81  $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。对比 4 图中阈通量得出原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水、改性膜 + 氧化水阈通量点相比原膜 + 原水膜组件分别提高了 20%、40% 和 80%。表面臭氧-CNT 膜改性联用工艺更能够有效地提高原膜的阈通量, 在过滤阶段能够以较大的通量保持污染增长缓慢。

观察图 6 中阈通量对应的污染速率分别为  $0.00289$ 、 $0.00291$ 、 $0.00220$  和  $0.00137 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。改性膜 + 氧化水的污染速率比原膜 + 原水的污染速率降低了 52%。表明臭氧-

观察图 5 中各个速率增加点对应的通量分别为 45、54、63 和 90  $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ; 对比其中速率增加点对应的通量, 可以得出原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水、改性膜 + 氧化水速率增加点对应通量相比原膜 + 原水膜组件分别提高了 20%、40% 和 100%。从运行角度分析, 臭氧-CNT 膜改性联用工艺能够在不造成 TMP 快速增长的情况下, 提高膜组件的通量, 有效地控制了膜污染的增长, 这在运行中有着非常重要的意义。

CNT 膜改性联用工艺不仅能够提高阈通量, 而且能够降低膜污染的速率, 在污染进程中提高膜组件的抗污染性, 保证膜组件运行更加持久。

### 2.1.2 阈通量下臭氧-CNT 膜改性联用工艺的污染进程

根据图 6 中得到的关于阈通量的结果, 在阈通量下运行 4 组平行实验, 得到单位面积过水量与 TMP 的变化关系如图 7 所示。其进一步将临界通量下相同 CNT 负载量、相同臭氧投量的运行情况与阈通量进行了对比, 详细临界通量运行情况参见文献[11], 这里进行引用对比。其中临界通量与阈通量分别对应  $108 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $45 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  (原膜 + 原水);  $144 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $54 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  (原膜 + 氧化水);  $108 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $63 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  (改性膜 + 原水);  $144 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $81 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  (改性膜 + 氧化水)。

从图 7 中可见, 在相同过滤条件下, 阈通量运行得到的单位面积过水量大于临界通量下运行。原膜 + 原水膜组件相比临界通量, 阈通量下过水能力

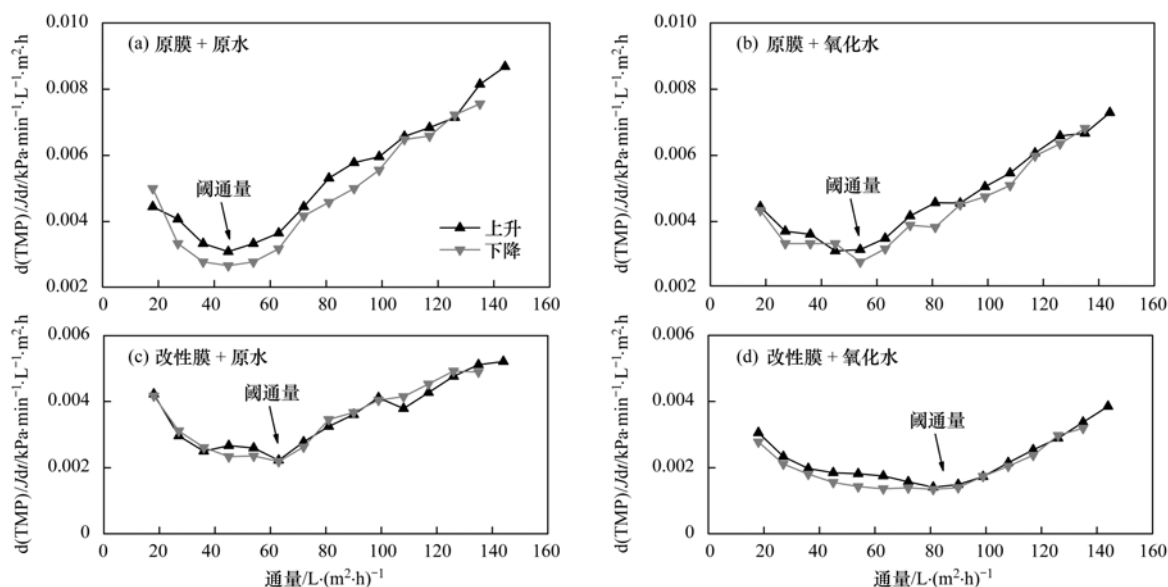


图6 通量与污染速率变化

Fig. 6 Variation in flux and fouling rate

从  $157 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$  提升到  $242 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ , 提高了 54.3%; 原膜 + 氧化水膜组件相比临界通量, 阈通量下过水能力从  $226 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$  提升到  $352 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ , 提高了 55.3%; 改性膜 + 原水膜组件相比临界通量, 阈通量下过水能力从  $667 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$  提升到  $881 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ , 提高了 32.1%; 改性膜 + 氧化水膜组件相比临界通量, 阈通量下过水能力从  $858 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$  提升到  $1250 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ , 提高了 45.6%; 表明阈通量下能够延长膜组件的过水能力, 阈通量下膜污染增长更缓慢. 这说明, 在运行中阈通量具有更高的指导意义, 能够保证膜组件运行更加稳定.

染料进行碳平衡分析. 本实验采用片式膜 PVDF 过滤装置进行, 如图 2 所示. CNT 负载量与臭氧投量选择为  $3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  和  $0.22 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 4 组平行实验包括原膜 + 原水、原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水、改性膜 + 氧化水. 实验中使用片式膜组件对水样进行过滤, 当 TMP 超过 80 kPa 时使用纯水进行水力反洗, 反洗强度为过滤通量的 2 倍. 由于 PVDF 片式膜孔径大于中空纤维膜, 所以能够在较大过滤通量下运行, 过滤通量选择为  $200 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 反洗通量为  $400 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ . 实验过程中对膜组件进水、出水、反洗水进行 DOC 测定与三维荧光光谱分析.

图 8 为片式膜 PVDF 过滤装置纯水反洗前后的 TMP 变化. 可以观察到反洗前 TMP 增长与前期实验结果相同, 臭氧-CNT 膜改性联用工艺效果最佳. 经纯水反洗后, 原膜过滤原水 TMP 恢复到 45 kPa, 原膜过滤氧化水 TMP 恢复到 55 kPa 左右, 而 CNT 改性膜过滤原水与氧化水 TMP 均能够恢复到 20 kPa 左右. 这表明负载 CNT 能够提高膜组件的水力恢复性能. 根据反洗前后的过水量, 可以得到每个片式膜的水力反洗过水量恢复率, 如图 9 所示. 从中可知, 原膜 + 原水、原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水和改性膜 + 氧化水总过水量分别为 212.1、341、1195 和 1360.2  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$ , 过水量恢复率分别为 13.3%、25.8%、19.2% 和 28.6%, 即原膜 + 原水的过水量最少、恢复率最低, 改性膜 + 氧化水的过水量最多、恢复率最高. 该结果表明, 臭氧-CNT 膜改性工艺不仅能够提高膜组件的抗污染性, 同时增加了反洗后的恢复率.

### 2.2.2 膜污染分析

在上述过滤阶段中分别取进水、出水与反洗水

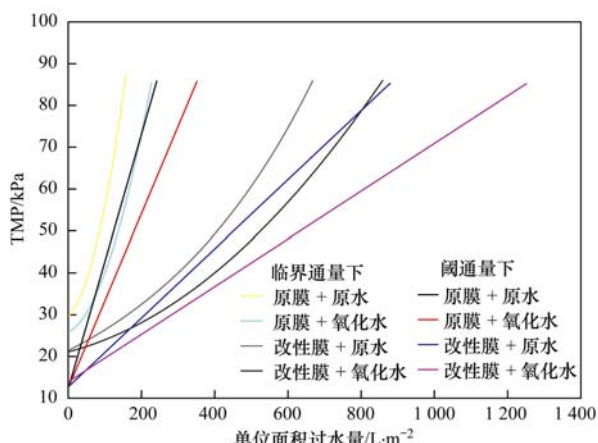


图7 对比临界通量与阈通量下臭氧-CNT 膜改性联用工艺 TMP 的变化

Fig. 7 Comparison of critical flux and threshold flux effect of TMP transformation of the  $\text{O}_3$ -CNT modification process

## 2.2 臭氧-CNT 膜改性联用工艺膜污染碳平衡实验

### 2.2.1 过滤进程

为探究超滤进程中各种污染物组分的走向, 需要对膜进水、出水、反洗水和膜表面附着的有机污



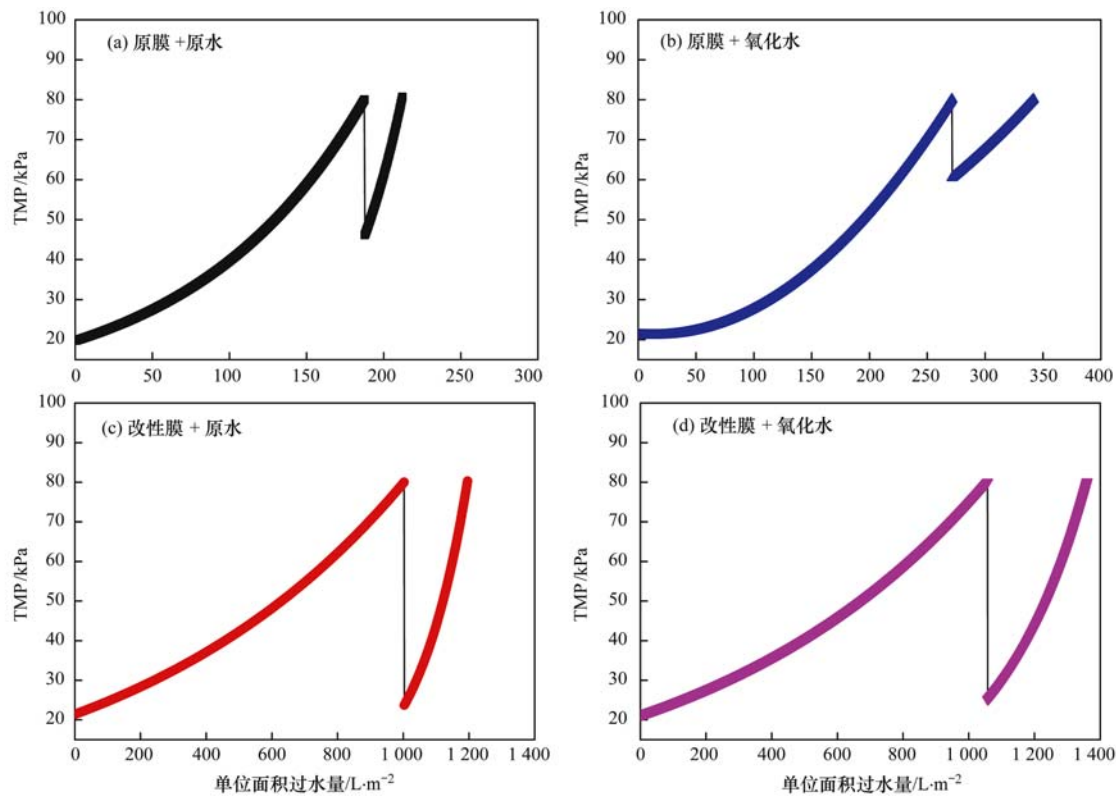


图8 碳平衡过程中TMP变化曲线  
Fig. 8 TMP transformation during carbon balance process

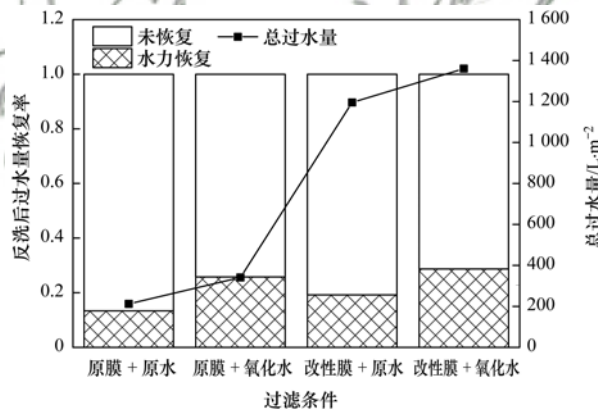


图9 水力反洗过水量恢复率  
Fig. 9 Recovery rate after hydraulic backwash

进行DOC与EEM的测定.在过滤进程中记录过滤水样体积与反洗水所用体积,通过计算可以得到过滤进程中的碳平衡.表3为臭氧-CNT膜改性联用工艺中碳平衡结果,通过观察表3能够得出CNT改

性后,对有机污染物的截留比例增加,反洗水中有机物的比例增加,出水中有机物的比例下降.改性膜过滤原水时与原膜相比,对有机物的截留比例提高2.4%、反洗中有机物比例提高1.2%、出水有机物比例下降3.6%;表明CNT改性后的膜组件纳污能力增强,膜表面能够截留更多的DOC.经臭氧氧化后,CNT改性层的作用更加明显,改性膜过滤氧化水时与原膜相比,对有机物的截留比例提高4.4%、反洗中有机物比例提高2.1%、出水有机物比例下降6.5%,说明臭氧氧化进一步加强了膜组件的可恢复性.结合图8中反洗后各片式膜组件的恢复情况,笔者推测,在使用原膜过滤时,污染物容易附着在膜表面或堵塞膜孔,导致TMP升高,随着过滤进程的推移,在膜表面形成污染层,水力冲洗仅能够冲去部分污染层,对膜内部堵塞作用不大;在使用CNT改性膜过滤时,由于CNT层的存

表3 臭氧-CNT膜改性联用工艺碳平衡  
Table 3 Carbon balance of the O<sub>3</sub>-CNT modification process

| 膜组件     | DOC 进水<br>/mg | DOC 出水<br>/mg | DOC 截留<br>/mg | DOC 反洗<br>/mg | 截留比例(截留/进水)<br>/% | 反洗/进水<br>/% | 出水/进水<br>/% |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|-------------|-------------|
| 原膜+原水   | 1.68          | 1.42          | 0.16          | 0.1           | 9.6               | 5.9         | 84.5        |
| 原膜+氧化水  | 2.02          | 1.75          | 0.16          | 0.11          | 8.0               | 5.4         | 86.6        |
| 改性膜+原水  | 4.51          | 3.65          | 0.54          | 0.32          | 12.0              | 7.1         | 80.9        |
| 改性膜+氧化水 | 3.97          | 3.18          | 0.49          | 0.30          | 12.4              | 7.5         | 80.1        |

在, CNT 层的吸附截留作用能够提高膜组件的纳污能力, 经过反冲洗后, 冲去 CNT 层拦截的污染物质, 使得过滤 TMP 能够恢复到较低的水平.

图 10 为对过滤进程中原水、氧化水、纯水的 EEM 测定. 表 4 为运行过程中进水、出水和反洗水中主要污染物质荧光峰位置及强度值. 根据文献 [22,23] 对水中常见污染物荧光分析的研究得出  $T_1$ 、 $T_2$ 、A、C 这 4 种主要物质, 其分别对应色氨酸类蛋白、酪氨酸类蛋白、可见腐殖质、UV 腐殖类质.

观察表 4 各个水样中 4 种污染物质的荧光强度能够得出原膜 + 原水、原膜 + 氧化水、改性膜 + 原水和改性膜 + 氧化水对  $T_1$  物质的去除率为

43.7%、47.7%、50.0% 和 50.3%; 对  $T_2$  物质的去除率为 40.8%、44.1%、50.0% 和 41.3%; 对 A 物质的去除率为 8.9%、20.1% 和 13.0%、20.1%; 对 C 物质的去除率为 2.2%、13.2%、13.4% 和 13.9%. 表明臭氧-CNT 膜改性联用工艺能够有效提高  $T_1$ 、A、C 物质的去除, 对  $T_2$  类物质的去除作用没有明显提高. 与本研究结果相类似, Imai 等<sup>[24]</sup>的研究结果表明, 臭氧能够有效去除水中的腐殖类物质; Ajamni 等<sup>[25]</sup>认为腐殖质能够依靠 CNT 的吸附作用得以去除. 结合图 8 和图 9 的过水量结果, 表明臭氧-CNT 联用工艺在有效保证出水水质的同时, 大幅度提高膜组件过水性能.

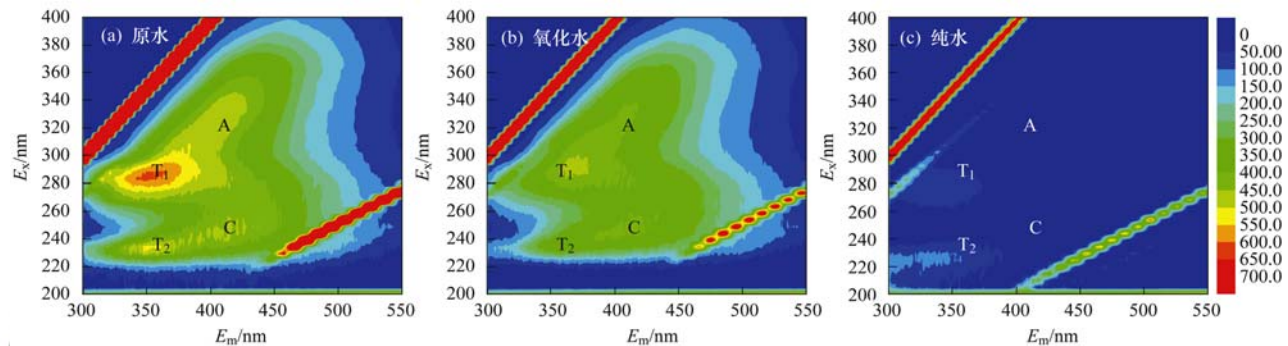


图 10 碳平衡进程中 EEM 变化  
Fig. 10 EEM transformation during carbon balance process

表 4 碳平衡进程中荧光峰位置和峰强度

| 水样           | 峰 $T_1$             |       | 峰 $T_2$             |       | 峰 A                 |       | 峰 C                 |       |
|--------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
|              | $E_x/E_m/\text{nm}$ | 强度/AU | $E_x/E_m/\text{nm}$ | 强度/AU | $E_x/E_m/\text{nm}$ | 强度/AU | $E_x/E_m/\text{nm}$ | 强度/AU |
| 原水           | 280.0/347.0         | 623.8 | 230.0/347.0         | 527.9 | 330.0/418.0         | 487.6 | 265.0/412.0         | 436.1 |
| 氧化水          | 280.0/335.0         | 389.6 | 230.0/347.0         | 347.9 | 335.0/412.0         | 400.1 | 265.0/429.0         | 380.2 |
| 原膜 + 原水出水    | 280.0/347.0         | 351.9 | 230.0/347.0         | 312.5 | 330.0/418.0         | 444.3 | 265.0/429.0         | 426.5 |
| 原膜 + 原水反洗水   | 280.0/347.0         | 193.6 | 230.0/347.0         | 237.4 | 330.0/418.0         | 94.9  | 265.0/429.0         | 100.9 |
| 原膜 + 氧化水出水   | 280.0/347.0         | 326.9 | 230.0/347.0         | 294.9 | 330.0/418.0         | 389.4 | 265.0/429.0         | 378.7 |
| 原膜 + 氧化水反洗水  | 280.0/347.0         | 219.8 | 230.0/347.0         | 223.6 | 330.0/418.0         | 97.9  | 265.0/429.0         | 112.9 |
| 改性膜 + 原水出水   | 280.0/347.0         | 312.5 | 230.0/347.0         | 264.2 | 330.0/418.0         | 424.1 | 265.0/429.0         | 377.6 |
| 改性膜 + 原水反洗水  | 280.0/347.0         | 269.2 | 230.0/347.0         | 287.5 | 330.0/418.0         | 128   | 265.0/429.0         | 134.8 |
| 改性膜 + 氧化水出水  | 280.0/347.0         | 310.3 | 230.0/347.0         | 309.9 | 330.0/418.0         | 389.5 | 265.0/429.0         | 375.4 |
| 改性膜 + 氧化水反洗水 | 280.0/347.0         | 190.6 | 230.0/347.0         | 239.1 | 330.0/418.0         | 122.6 | 265.0/429.0         | 152.2 |

3 结论

(1) 臭氧-CNT 膜改性联用工艺能够有效提高膜组件的阈通量, 提高膜组件的抗污染性能, 且对比临界通量, 阈通量运行能够进一步提高膜组件过水量.

(2) 臭氧-CNT 膜改性联用工艺反洗前后的恢复情况表明, 水力反洗对联用工艺膜组件的过水性能恢复最好. 膜污染碳平衡实验结果表明, 采用 CNT 对膜改性后, 膜组件的纳污能力与可恢复性得到明显提高, 臭氧氧化能够进一步提高 CNT 改性

膜组件的可恢复性.

参考文献:

[1] Kim E S, Hwang G, El-Din M G, *et al.* Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2012, **394-395**: 37-48.

[2] Alpatova A, Kim E S, Sun X H, *et al.* Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: effect of casting composition [J]. Journal of Membrane Science, 2013, **444**: 449-460.

[3] Tian J Y, Ernst M, Cui F Y, *et al.* Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters [J]. Water Research, 2013, **47**(3): 1218-1228.

[4] Field R W, Wu D, Howell J A, *et al.* Critical flux concept for



- microfiltration fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, **100**(3): 259-272.
- [5] Lee N, 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 Research*, 2004, **38**(20): 4511-4523.
- [6] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(23): 5043-5050.
- [7] Field R W, Pearce G K. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, **164**(1-2): 38-44.
- [8] Zhang Y P, Fane A G, Law A W K. Critical flux and particle deposition of fractal flocs during crossflow microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **353**(1-2): 28-35.
- [9] Xu J, Gao C J. Study of critical flux in ultrafiltration of seawater: new measurement and sub- and super-critical flux operations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(1): 102-110.
- [10] Beier S P, Jonsson G. Critical flux determination by flux-stepping [J]. *AIChE Journal*, 2010, **56**(7): 1739-1747.
- [11] Tao M M, Liu F, Xue L X. Hydrophilic poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by *in situ* polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(18): 9131-9137.
- [12] Tang S J, Wang Z W, Wu Z C, *et al.* Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 377-384.
- [13] Zheng X, Ernst M, Jekel M. Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration [J]. *Water Research*, 2009, **43**(1): 238-244.
- [14] 关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 等. 臭氧-CNT膜改性联用工艺对PVDF中空纤维膜污染进程的缓解[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3744-3752.
- Guan Y Q, Wang K L, Zhu X D, *et al.* Effect of hybrid process of pre-ozonation and CNT modification on hollow fiber membrane fouling control [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3744-3752.
- [15] Hyung H, Lee S, Yoon J, *et al.* Effect of preozonation on flux and water quality in ozonation-ultrafiltration hybrid system for water treatment[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2000, **22**(6): 637-652.
- [16] Adams C, Wang Y, Loftin K, *et al.* Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(3): 253-260.
- [17] Gallagher M J, Huang H, Schwab K J, *et al.* Generating backwashable carbon nanotube mats on the inner surface of polymeric hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **446**: 59-67.
- [18] Ajmani G S, Goodwin D, Marsh K, *et al.* Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control[J]. *Water Research*, 2012, **46**(17): 5645-5654.
- [19] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **80**(1): 155-162.
- [20] 王利颖, 石洁, 王凯伦, 等. 碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 220-228.
- Wang L Y, Shi J, Wang K L, *et al.* Effect of PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes modification with carbonnanotube on membrane fouling control during ultrafiltration of sewage effluent [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 220-228.
- [21] 孙国胜, 刘帅, 武睿, 等. 超滤膜处理东江水的阈通量和极限通量的对比[J]. *膜科学与技术*, 2016, **36**(6): 126-132.
- Sun G S, Liu S, Wu R, *et al.* Comparison between threshold flux and limiting flux in Dongjiang water treatment using ultrafiltration membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2016, **36**(6): 126-132.
- [22] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [23] Urban-Rich J, McCarty J T, Shailer M. Effects of food concentration and diet on chromophoric dissolved organic matter accumulation and fluorescent composition during grazing experiments with the copepod *Calanus finmarchicus* [J]. *ICES Journal of Marine Science*, 2004, **61**(4): 542-551.
- [24] Imai D, Dabwan A H A, Kaneco S, *et al.* Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(2-3): 336-341.
- [25] Ajmani G S, Cho H H, Chalew T E A, *et al.* Static and dynamic removal of aquatic natural organic matter by carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2014, **59**: 262-270.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region .....                                             | LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> ( 513 )            |
| A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in PRD .....                                                                   | LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> ( 525 )              |
| Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou .....                | FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> ( 532 )              |
| Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> in Yangzhou, China .....                                                                     | DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> ( 540 )         |
| Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in Liaohe City .....                                        | LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> ( 548 )     |
| Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed .....                                     | SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> ( 558 )         |
| Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM <sub>2.5</sub> of a Concentrated Broiler Feeding Operation .....                                                    | LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> ( 567 )                     |
| Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation .....                                                    | HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> ( 573 )              |
| Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading .....                                          | REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> ( 582 )          |
| Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis .....                                                               | LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> ( 590 )             |
| Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers .....                                                                                        | YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> ( 603 )                |
| Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China .....                                                         | LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> ( 614 )         |
| Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors .....                                         | DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> ( 625 )         |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River .....                                                                            | CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> ( 633 )            |
| Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle .....                                                                                                 | HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> ( 640 )  |
| Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments .....                                          | WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> ( 649 )           |
| Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite .....                                                                  | ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> ( 658 )     |
| Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus .....                                                                                                       | ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> ( 669 )      |
| Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents .....                                                                        | WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> ( 677 )                      |
| Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution .....                                                                                    | DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> ( 685 )   |
| Preparation of ZnTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants .....                                         | ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> ( 693 )       |
| Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO <sub>2</sub> Facet .....                                                                                          | ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> ( 701 )         |
| Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B .....                                               | ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> ( 708 )       |
| Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material .....                                                     | CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> ( 717 )         |
| Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation .....                                                         | ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> ( 724 ) |
| Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process .....                                                                       | XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> ( 730 )           |
| Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process .....                                                                 | WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> ( 738 )             |
| Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process .....                                                                          | LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> ( 747 )       |
| Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater .....                                                                        | LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> ( 754 )       |
| Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza .....                                     | DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> ( 761 )            |
| Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer .....                                                        | SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> ( 768 )     |
| Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets .....                                                                                     | YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> ( 774 )     |
| Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source .....                                               | BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> ( 783 )         |
| Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage .....                                                              | DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> ( 791 )         |
| Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration .....                                                            | ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> ( 799 )        |
| Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process .....                                                                                                | WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> ( 808 )        |
| Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems .....                                                                                          | DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> ( 816 )         |
| Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process .....                                                                                       | LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> ( 823 )                 |
| Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process .....                                                                                                                         | LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> ( 829 )               |
| Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation .....                                                                        | LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> ( 837 )                |
| Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System .....                                                                                                 | ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> ( 845 )          |
| Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms .....                                                                                                | WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> ( 853 )                   |
| Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan .....                                                                   | YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> ( 859 )          |
| Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing .....                                                       | QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> ( 869 )         |
| Effect of Nitrification on N <sub>2</sub> O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands .....                                                                 | YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> ( 876 )            |
| Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N <sub>2</sub> O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems .....                                                 | NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> ( 885 )   |
| Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N <sub>2</sub> O Emissions from a Vegetable Field .....                                                       | NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> ( 893 )              |
| Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety .....                                                          | XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> ( 904 )       |
| Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province .....                                                             | LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> ( 915 )       |
| Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin .....                                                                             | DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> ( 924 )      |
| Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City .....                                                                       | LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> ( 934 )                   |
| Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils .....                                                                 | LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> ( 945 )             |
| Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain .....                                                                              | CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> ( 953 )                |
| Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions .....                                                                                          | ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> ( 961 )                    |
| Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil .....                   | WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> ( 970 )         |
| Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City .....                                                                             | ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> ( 978 )            |
| Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost .....                                                                     | ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> ( 987 )                  |
| Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge .....                              | YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> ( 994 )          |
| Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield ..... | BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> ( 1003 )             |