

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)

杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征 陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)

气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响 杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)

龙凤山本底站大气 CO₂ 数据筛分及浓度特征研究 栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)

区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响 苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)

天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究 张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)

铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征 梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈浩, 宋丽娜, 刘杰 (2883)

KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究 沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)

污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)

基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究 白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)

1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应 张柏发, 陈丁江 (2911)

南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究 蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)

三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)

岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)

亚热带典型岩溶区地表流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)

藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究 肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)

广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)

铜陵相思河流域重金属分布特征研究 陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)

不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究 王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)

酸性条件下Ti(IV)催化 O₃/H₂O₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯 高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)

无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响 施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)

羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究 方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)

不锈钢201、304和316L在模拟污水管道反应器中的腐蚀 鲍国栋, 左剑丞, 王雅娇, 于里 (3002)

微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究 王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)

不同类型LDHs对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究 张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)

SPG膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究 刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)

SPG膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究 张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)

曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响 陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)

限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究 刘文如, 阴方芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)

UASBB厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究 李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)

开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用 陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)

北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险 段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)

珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险 朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)

温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应 齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)

不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响 刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)

低分子有机酸对土壤中Cu化学形态的影响 黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)

EDTA与柠檬酸复配洗修多重金属污染土壤效果研究 尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)

不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和N₂O排放的关系 陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)

黄河口不同恢复阶段湿地土壤N₂O产生的不同过程及贡献 孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)

猪粪化肥配施对双季稻田CH₄和N₂O排放及其全球增温潜势的影响 王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)

我国北方两地环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响 袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)

丛枝菌根影响纳米ZnO对玉米的生物效应 王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)

丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响 李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)

含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)

重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)

维生素B₁₂对脱氮功能蓝藻降解2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究 刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)

己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性 徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)

多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量 王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)

稀有鮐鲫HMGR基因全长克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析 邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)

藻细胞和高岭土的存在对病毒MS2存活的影响 何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)

多胺功能化介孔炭对Pb(II)的吸附动力学与机制 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)

生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响 崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)

经济结构调整的污染减排效应:以COD减排为例 李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)

中国铅流改变原因分析 马兰, 毛建素 (3219)

放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨 汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)

中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)

《环境科学》征稿简则(2936) 《环境科学》征订启事(3051) 信息(2882,2927,3059,3218)

微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究

王磊, 王磊*, 黄丹曦, 王旭东

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 为了进一步研究微滤过程中腐殖酸对微滤膜的污染机制, 通过运用原子力显微镜 (AFM), 结合自制的 PVDF 胶体探针考察了不同的 pH、离子强度以及钙离子浓度等水质条件下膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间微观黏附力的变化趋势以及与膜的通量衰减幅度之间的相关性。结果发现, 微观黏附力是膜面污染产生的根本原因。由于 pH 的电性中和以及离子强度的电性屏蔽作用, 膜-腐殖酸以及腐殖酸-腐殖酸之间黏附力随着 pH 的减小或离子强度的增大都呈增大趋势; 而随着钙离子浓度的增大, 由于少量钙离子的“架桥”作用以及过量时的电性中和作用, 两种黏附力先增大后减小。各条件下, 膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间黏附力都呈相同的变化趋势, 且与对应污染膜的通量衰减幅度具有正相关性, 为更加深入了解膜污染的形成机制提供了一定的理论支持。

关键词: 膜污染; 原子力显微镜 (AFM); PVDF 胶体探针; 黏附力; 腐殖酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3007-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.024

Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration

WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, WANG Xu-dong

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To further unravel the humic acid (HA) fouling mechanism during microfiltration under different conditions, such as pH, ionic strength, the concentration of calcium ions, atomic force microscopy (AFM) combined with self-made PVDF colloidal probe was applied to determine the relationship between the adhesion forces of membrane-HA or HA-HA and the flux decline of membrane. The results indicate adhesion forces were the main reason of membrane fouling. With the decrease of pH or increase of the ionic strength, due to the electrical neutralization caused by pH and electrical shielding effect of ionic strength, the adhesion forces of membrane-HA and HA-HA increased. Because of the comprehensive effect of “salt bridge” and electrical neutralization, there was a transition from increase to decrease for the adhesion forces of membrane-HA and HA-HA as the doses of calcium ions increased. In all cases, both of membrane-HA and HA-HA adhesion forces had the same variation tendency, which displayed a good correlation with the flux decline trends during fouling experiments, respectively, and provided certain theoretical support to further understand the formation mechanism of membrane fouling.

Key words: membrane fouling; atomic force microscopy (AFM); PVDF colloidal probe; adhesion force; humic acid (HA)

近年来,膜技术已广泛地应用于饮用水和废水处理方面^[1-3],但膜污染仍是影响其运行效率的一大瓶颈。很多研究^[4-9]认为腐殖酸是造成膜通量衰减的主要污染物,并且原水的水质^[8,10-16]对膜污染的程度有着重要的影响,尤其是 pH、离子强度和钙离子浓度等。不同水质条件下,膜-污染物之间黏附力可预测污染物在膜表面的初期沉积量,而污染物-污染物之间黏附力可间接表明污染物聚集体的大小,减缓或加重膜孔窄化或堵塞。因此,定量测定膜-污染物及污染物之间黏附力对膜污染行为的预测及解析至关重要。

目前有研究^[17,18]表明,在不同的水质条件下定量测量无孔膜(如纳滤膜和反渗透膜)-污染物之间以及污染物-污染物之间的微观作用力与膜的初期通量衰减幅度之间存在正相关性,但微滤膜作为多

孔膜还没有进行相关的研究。因此,本文从微观作用力着手,通过研究不同的水质条件下微滤膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力的变化以及膜通量衰减情况的相关性,以期对膜分离过程的运行调控及膜污染的控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

腐殖酸 (HA, Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo)。试验用膜为相同制备条件下通过热致相分离法自制的

收稿日期: 2014-01-08; 修订日期: 2014-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178378, 51278408); 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2012KTCL03-06); 陕西省教育厅专项 (2013JK0884)

作者简介: 王磊 (1988 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为膜污染机制研究及控制, E-mail: wl201200@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wl0178@126.com

PVDF 中空纤维微滤膜以及平板微滤膜, 试验所用之水均为电阻率为 $15.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

1.2 进水制备

所制腐殖酸储备液的浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 置于 4°C 下保存备用, 在使用之前用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 微滤膜过滤以去除非溶解态的无机颗粒。试验时稀释至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 并恢复至室温。

1.3 测定方法

膜通量由中空纤维膜组件过滤系统测定; 黏附力由原子力显微镜 AFM (德国布鲁克, Multimode 8.0) 测定。

1.4 膜污染试验

图 1 所示为膜污染试验采用的中空纤维膜组件过滤系统, N_2 为驱动压力, 为了减小膜的差异及压强对结果的影响, 每个膜组件首先在 75 kPa 下预压至渗透通量稳定后于 50 kPa 下测定其纯水通量, 并选取纯水通量相同的膜组件进行膜污染试验, 通过与电子天平连接的计算机在线监测膜通量的变化情况。各条件下通量采用比通量 (J/J_0) 来表示, 比通量即为膜过滤过程中任意时刻的膜透水通量 (J) 与初始膜透水通量 (J_0) 的比值。

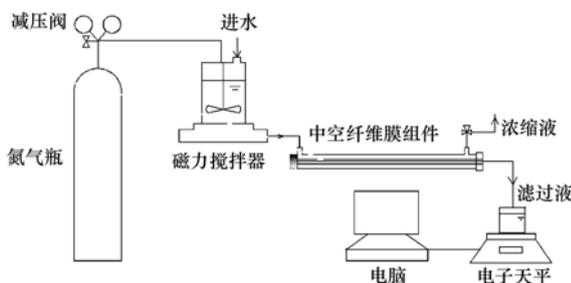


图 1 中空纤维膜组件过滤系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of the filtration experiments using the single hollow fiber module

1.5 黏附力的测定试验

采用原子力显微镜在液体环境下的接触模式 (contact mode in fluid) 进行膜-腐殖酸及腐殖酸-腐殖酸之间作用力的测量。黏附力测定采用实验室自制的 PVDF 微颗粒无针尖探针, 其制备方法为: 采用双组分环氧树脂胶 (1:1) 将 $5 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 大小的 PVDF 粒子黏附到无针尖探针 (德国布鲁克, NP-010) 的悬臂尖端, 制备完成后在紫外灯下固化 $20 \sim 30 \text{ min}$, 以作备用^[19]。

污染物-污染物之间黏附力测定时采用的是污染物探针, 其制备方法为: 测量时将所使用的 PVDF 微颗粒探针浸泡在与膜污染试验相同的污染物溶液

中, 浸泡时间为 $2 \sim 4 \text{ h}$, 制备完成后将其放置在与污染物溶液 pH、离子强度以及钙离子浓度相同且不含污染物的溶液中稳定一段时间, 待用。为了比较黏附力与通量衰减幅度之间的关系, 试验时以膜污染试验所用的相同溶液为液体环境, 在液体池中进行黏附力的测量。此时该探针与未污染膜之间所测的作用力为膜-污染物之间的黏附力; 然后将污染膜浸泡在膜污染试验所用腐殖酸溶液相同的腐殖酸溶液中并平衡稳定 30 min , 则此时探针与污染膜之间的黏附力为腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力。每次测量之前需要先用超纯水将样品池清洗 3 次后用测试溶液清洗 1 次, 且每次测量至少选择同一张膜上 $10 \sim 12$ 个不同点, 每个点至少进行 10 次黏附力的测量。测定结果采用统计学方法进行黏附力大小的计算, 所得力的大小为统计学平均值。为了保证测量的准确性, 每次力测试前后在显微镜下对微颗粒探针的完整性进行检测。

2 结果与讨论

2.1 黏附力的测量

膜污染主要是由污染物在膜表面的沉积以及膜孔堵塞或窄化造成的。而膜表面污染物的沉积量与膜-污染物之间黏附力大小有关, 污染物-污染物之间黏附力大小间接决定污染物聚集体大小, 从而影响膜孔堵塞或窄化的程度, 尤其多孔膜。因此膜污染程度取决于膜-污染物以及污染物-污染物之间黏附力的综合效应。单位面积下将颗粒移开膜表面单位距离所需要的能量为黏附力 F ^[20]:

$$F = 2\pi RW(\infty) \quad (1)$$

式中, R 是微颗粒半径, $W(\infty)$ 是将微颗粒从膜表面移走一定距离所需要的能量。由公式 (1) 可知, 黏附力与微颗粒半径呈正比关系。为了避免微颗粒半径差异致使的黏附力大小差异, 本研究中用黏附力 (F) 与微颗粒探针半径 (R) 的比值 F/R 进行试验结果的比较, 见公式 (2):

$$F/R = 2\pi W(\infty) \quad (2)$$

2.2 pH 对微观作用力的影响

图 2 所示的分别是不同 pH 对膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力大小以及膜过滤通量的影响。当 pH 为 3、7、11 时, 膜-腐殖酸之间黏附力分别为 1.10 、 0.53 和 $0.25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 而腐殖酸-腐殖酸之间黏附力分别为 0.94 、 0.57 和 $0.29 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。因此, 随着 pH 的增大, 膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力都呈减小趋势。这是因为酸性条件下, 腐殖酸

中羧基和酚羟基以—COOH 和—OH 形式存在,官能团难于离解而电荷减少,高分子趋于卷缩成团. 碱性条件时,羧基和酚羟基解离度增大,在溶液中以—COO⁻ 和—O⁻ 形式存在,腐殖酸吸附更多的负电荷^[21,22]. 同时由于膜表面吸附了更多的 OH⁻ 而呈现负电性,增大了膜与腐殖酸分子之间的静电斥力,这与 Yuan 等^[23] 的研究发现相符. 如图 2(c) 所示,前 10 min 内,膜比通量衰减幅度分别为 76%、36% 和 31%; 而过滤时间在 10~120 min 时的比通量则分别下降了 19%、59% 和 41%,这表明分离膜的通量衰减在运行初期更加明显. 此时腐殖酸分子与膜

表面的接触机会最大,很容易造成膜孔堵塞或膜孔窄化,且不同的 pH 条件下膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间黏附力大小与其初期膜通量的衰减幅度呈正相关性.

2.3 离子强度对微观作用力的影响

图 3 所示的分别是不同离子强度对膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力以及膜过滤通量的影响. 离子强度为 0.001、0.01 和 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 时,膜-腐殖酸之间的黏附力为 0.27、0.39 和 0.53

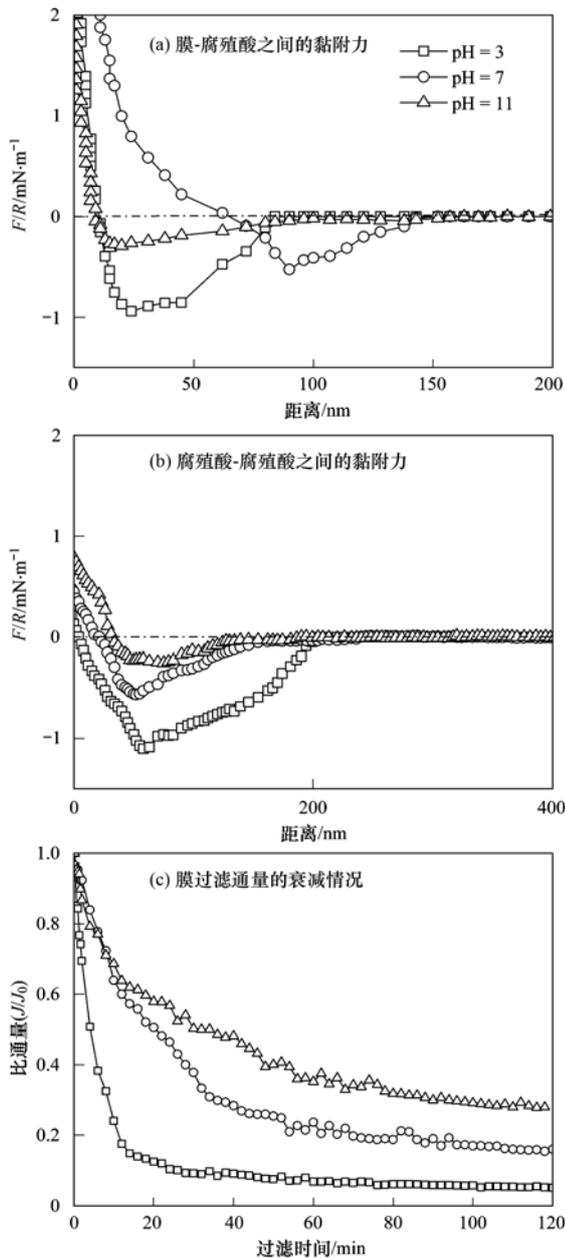


图 2 不同 pH 时两种黏附力的大小以及过滤通量的衰减情况
Fig. 2 Effects of pH in stock solutions on two kinds of adhesive force and decline of membranes flux

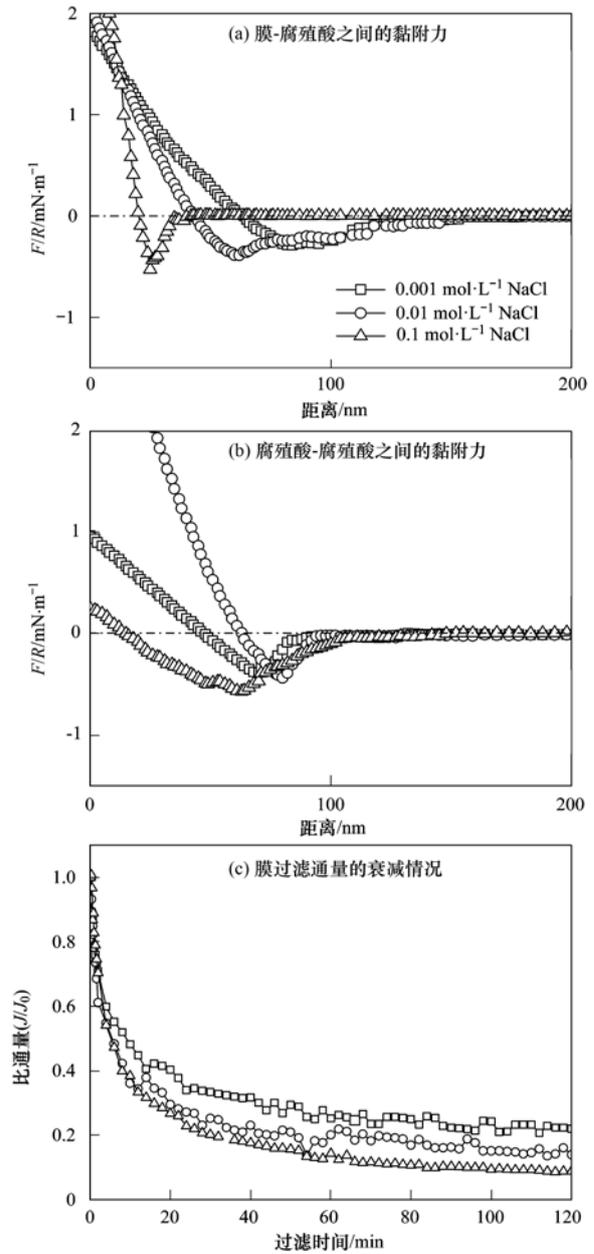


图 3 不同离子强度时两种黏附力的大小以及过滤通量的衰减情况

Fig. 3 Effects of ionic strength in stock solutions on two kinds of adhesive force and decline of membranes flux

$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 而腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力分别为 0.38、0.43 和 $0.57 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 随着离子强度的增加, 膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力都呈增大趋势. 如图 3(c) 所示, 过滤前 10 min, 膜的通量衰减分别为 52%、62% 和 64%, 而 10 ~ 120 min 内膜通量的衰减幅度为 27%、22% 和 30%. 因此, 膜的初期通量衰减幅度随着离子强度的增加而增大. Yuan 等^[12] 研究发现由于静电屏蔽作用, 较高离子强度条件下腐殖酸对微滤膜的污染比较严重. Tang 等^[24] 研究表明, 溶液的化学作用主要是通过静电力而非范德华力造成膜污染的. 而由发展 DLVO 理论^[25] 可知, 离子强度越高, 其压缩双电层越明显, 静电力以及污染物与膜之间的界面能越小, 对膜污染越严重. 并且, 膜-腐殖酸之间和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力与分离膜的初期通量衰减幅度之间都具有正相关性.

2.4 钙离子浓度对微观作用力的影响

图 4 所示的分别是不同钙离子浓度对膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力以及膜过滤通量的影响. 钙离子浓度为 0、0.001、0.002 和 $0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 时, 膜-腐殖酸之间黏附力分别为 0.22、0.53、0.60 和 $0.32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 而腐殖酸-腐殖酸之间黏附力分别为 0.30、0.57、1.10 和 $0.62 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 随着钙离子浓度的增加, 膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间黏附力都呈先增大后减小的趋势. 这是因为少量的钙离子与腐殖酸分子内 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{O}^-$ 进行络合作用, 使腐殖酸聚集体呈现链状形态. 另外, 钙离子的存在使膜与腐殖酸之间形成“架桥”作用, 所以使膜-腐殖酸和腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力都呈增大趋势, 这与 Costa 等^[20] 的研究发现相符; 而过量的钙离子一方面降低膜表面的负电荷, 削弱“架桥”作用, 因而黏附力变小. 而过滤前 10 min 内, 膜的通量衰减幅度分别为 65%、78%、78% 和 73%, 其变化趋势与膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间黏附力的变化基本呈正相关性. 过滤前 10 min 内, 膜的初期通量衰减幅度随着钙离子浓度的增大呈先增大后减小的变化趋势, 这是由于过量的钙离子降低腐殖酸溶液的稳定性, 使腐殖酸形成更大的聚集体, 更容易形成滤饼层, 由于大颗粒的腐殖酸在膜表面形成结构疏松的滤饼层, 因而通量的衰减较为平缓. 随着钙离子浓度的增加, 膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间黏附力的变化与膜的初始通量衰减幅度基本呈正相关性.

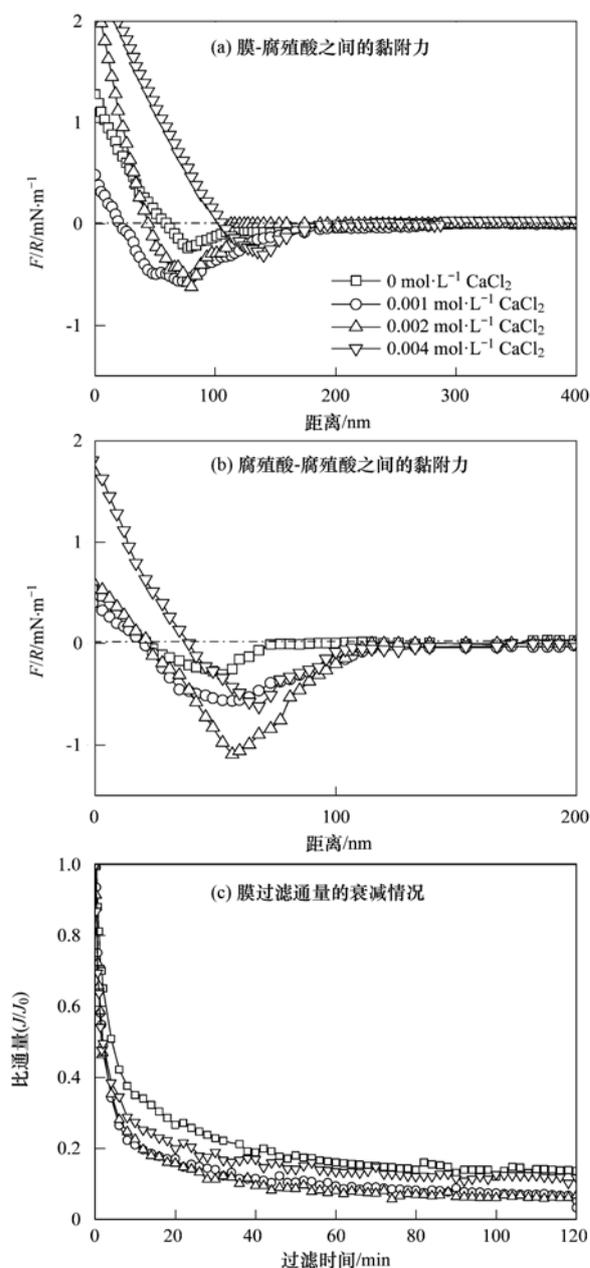


图 4 不同钙离子浓度时两种黏附力的大小以及过滤通量的衰减情况

Fig. 4 Effects of calcium ions concentration in stock solutions on two kinds of adhesive force and decline of membranes flux

3 结论

(1) 由于腐殖酸中羧基的离解度增大, 随着 pH 的增大, 膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力都呈减小趋势, 而膜的初期通量衰减幅度减小, 因此膜-腐殖酸之间的黏附力大小与之呈正相关性.

(2) 由于离子强度的电荷屏蔽作用, 随着离子强度的增加, 膜-腐殖酸之间和腐殖酸-腐殖酸之间的黏附力都呈增大趋势, 与膜的初期通量衰减幅度

呈正相关性。

(3) 由于少量钙离子的“架桥”作用以及过量钙离子对膜表面负电荷降低作用,随着钙离子浓度的增大,膜-腐殖酸之间的黏附力与腐殖酸-腐殖酸呈先增大后减小的变化趋势,并且与膜的初期通量衰减幅度呈正相关性。

(4) 分离膜的通量衰减在运行初期更加明显,膜-腐殖酸与腐殖酸-腐殖酸之间黏附力在初期造成膜污染方面都起着重要的作用,为膜污染的进一步深入研究提供了理论基础。

参考文献:

- [1] Lin C F, Wu C H, Lai H T. Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **60** (3): 292-298.
- [2] Lee N, Amy G, Croué 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.
- [3] Laabs C N, Amy G, Jekel M. Understanding the size and character of fouling-causing substances from effluent organic matter (EFOM) in low-pressure membrane filtration [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40** (14): 4495-4499.
- [4] Kim H C, Dempsey B A. Membrane fouling due to alginate, SMP, EFOM, humic acid, and NOM [J]. Journal of Membrane Science, 2013, **428**: 190-197.
- [5] Nyström M, Ruohomäki K, Kaipia L. Humic acid as a fouling agent in filtration [J]. Desalination, 1996, **106** (1-3): 79-87.
- [6] Shao J H, Hou J, Song H C. Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes [J]. Water Research, 2011, **45** (2): 473-82.
- [7] Wang Z, Zhao Y Y, Wang J X, *et al.* Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids [J]. Desalination, 2005, **178** (1-3): 171-178.
- [8] Katsoufidou K, Yiantsios S G, Karabelas A J. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions; the effect of backwashing on flux recovery [J]. Desalination, 2008, **220** (1-3): 214-227.
- [9] Resosudarmo A, Ye Y, Clech P L, *et al.* Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater [J]. Water Research, 2013, **47** (2): 911-21.
- [10] Bowen W R, Doneva T A, Yin H B. Separation of humic acid from a model surface water with PSU/SPEEK blend UF/NF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2002, **206** (1-2): 417-429.
- [11] Yuan W, Kocic A, Zydney A L. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model [J]. Journal of Membrane Science, 2002, **198** (1): 51-62.
- [12] Yuan W, Zydney A L. Effects of solution environment on humic acid fouling during microfiltration [J]. Desalination, 1999, **122** (1): 63-76.
- [13] Hong S, Emelimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1997, **132** (2): 159-181.
- [14] Hao Y, Moriya A, Maruyama T, *et al.* Effect of metal ions on humic acid fouling of hollow fiber ultrafiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2011, **376** (1-2): 247-253.
- [15] Schäfer A I, Fane A G, Waite T D. Nanofiltration of natural organic matter; Removal, fouling and the influence of multivalent ions [J]. Desalination, 1998, **118** (1-3): 109-122.
- [16] Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production [J]. Water Research, 2007, **41** (8): 1713-1722.
- [17] Lin Q, Emelimelech M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes; measurements and mechanisms [J]. Environment Science and Technology, 2004, **38** (17): 4683-4693.
- [18] Lee S, Elimelech M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces [J]. Environment Science and Technology, 2006, **40** (3): 980-987.
- [19] Wang L, Miao R, Wang X D, *et al.* Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes; characterization from microforces [J]. Environment Science and Technology, 2013, **47** (8): 3708-3714.
- [20] Costa A R, Pinho M N, Elimelech M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2006, **281** (1-2): 716-725.
- [21] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and streaming potential measurements [J]. Environment Science and Technology, 2007, **41** (3): 942-949.
- [22] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1996, **119** (2): 253-268.
- [23] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. Environment Science and Technology, 2000, **34** (23): 5043-5050.
- [24] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. The role of foulant-foulant electrostatic interaction on limiting flux for RO and NF membranes during humic acid fouling—Theoretical basis, experimental evidence, and AFM interaction force measurement [J]. Journal of Membrane Science, 2009, **326** (2): 526-532.
- [25] Brant J A, Childress A E. Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetic [J]. Journal of Membrane Science, 2002, **203** (1-2): 257-273.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI JIAN, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zelite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPG Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yan (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-ni, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行