

荷电超滤膜对天然有机物去除及膜污染行为的影响

侯娟, 邵嘉慧*, 何义亮

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要:随着水源污染的加剧和水质标准的提高,超滤成为替代饮用水常规处理技术的最佳选择之一。然而,由于超滤膜的截留相对分子质量相对于水中天然有机物(NOM)的相对分子质量较大,导致它对NOM的去除率不高;同时,膜污染的存在严重制约了超滤技术的更广泛应用。本研究比较了中性未改性再生纤维素膜(RC)和荷负电改性再生纤维素膜过滤腐殖酸溶液和原水中天然有机物时的截留率和通量变化,并进行了膜阻力的分析。相对分子质量 100×10^3 的未改性RC膜对腐殖酸的初始截留率为59%,超滤4h时的通量下降为32%;而相应的荷负电改性RC膜对腐殖酸的初始截留率提高到92%,通量下降为25%。较未改性中性RC膜,荷负电改性RC膜对原水中NOM的去除增加了20%,而超滤2.5h时通量下降减少了12%。结果表明,荷电超滤膜不仅可利用超滤膜对NOM通过筛分作用原理进行截留,还可充分利用NOM和膜之间的静电相互排斥作用来有效提高对NOM的去除,同时降低膜污染阻力,使得膜通量下降减少。

关键词:荷电超滤膜;天然有机物;腐殖酸;截留率;通量;膜污染

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-1525-07

Effect of Charged Ultrafiltration Membrane on Natural Organic Matter Removal and Membrane Fouling

HOU Juan, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract:With the deterioration of water pollution and stringency of water standards, ultrafiltration (UF) has become one of the best alternatives replacing conventional drinking water treatment technologies. However, UF is not very effectively to remove natural organic matter (NOM) due to the comparatively large pore size compared to the size of NOM. Fouling issue is another factor that restricts its widespread application. The rejection coefficient and flux decline during ultrafiltration of humic acid (HA) and raw water through neutral unmodified and negatively charge-modified regenerated cellulose (RC) membranes were investigated, and the analysis for membrane resistance was provided. The initial removal rate for HA is 59% and the flux decline is 32% on neutral unmodified RC membrane with MWCO of 100×10^3 , while the initial removal rate for HA increases to 92% and the flux decline decreases to 25% on negatively charge-modified RC membrane. Compared to neutral unmodified RC membrane, the removal rate for NOM on negatively charge-modified RC membrane increases 20% and the flux decline decreases 12%. Results indicated that charged UF membrane could be an effective way for better removal of NOM and reduction of the membrane fouling due to the electrostatic interaction with the combination effect of membrane pore size.

Key words:charged ultrafiltration membrane; natural organic matter; humic acid; rejection coefficient; flux; membrane fouling

天然有机物(NOM)是动植物在自然循环过程中经腐烂分解所产生的大分子有机物^[1]。NOM不仅造成色度、异臭味、配水管网的腐蚀和生物不稳定性,也是氯化消毒副产物(DBPs)的重要前驱物,是导致饮用水质突变性增加的主要因素。另外,NOM还会影响微囊藻毒素的光降解^[2],与重金属、农药形成复合体,增加了这些物质的持久性与生物积累性^[3]。因此关于饮用水中NOM的去除一直是近年来水处理界的热点,也是需迫切解决的问题。

由于膜技术工艺简单、能耗低、不需额外添加药剂、运行可靠、设备紧凑和容易自动控制等优点,近年来在水处理工业生产中应用很广泛。目前常见的几种膜技术主要有:反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)等。RO和NF虽然对NOM有良好的截留性

能,但运行压力高,能耗大。另外,RO和NF都对水中人体健康有益的离子、硬度、碱度以及微量元素有较好的去除,出水不适合长期饮用。UF能有效除去悬浮颗粒、胶体杂质、细菌和病菌孢囊。然而,由于它的截留相对分子质量较大,导致它对水中NOM的去除率不高^[4],同时,膜污染也制约了UF的应用。如何提高NOM的去除率和减少膜污染,国内外科研工作者做了大量的研究工作。将UF和其它物理化学过程(如吸附、絮凝等)组合是一可行的方法,然而,这使得整体工艺复杂,且处理效果对另增加的

收稿日期:2009-07-29;修订日期:2009-12-03

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z307)

作者简介:侯娟(1983~),女,硕士研究生,主要研究方向为荷电超滤膜去除水中天然有机物,E-mail:jeera@163.com

* 通讯联系人,E-mail:jhshao@sju.edu.cn

工艺有很大的依赖.

NOM 在天然水体中为带负电荷的大分子有机物^[5]. 有研究表明,超滤过程中静电相互作用对 NOM 的去除和膜污染有很大的影响,因此可以选择荷负电的超滤膜来提高对 NOM 的去除. 例如: Cho^[6]和 Reddy^[7]等采用疏水性的荷负电超滤膜对 NOM 进行超滤实验. 结果表明,与相同截留相对分子质量的中性膜相比,荷电膜能显著提高 NOM 的截留率,减少 NOM 的吸附,并减轻膜的污染. 他们推断这是由于荷负电膜和荷负电的 NOM 之间静电排斥作用的结果. 然而,他们的比较是基于不同膜材料上进行的,荷负电超滤膜是基于薄膜复合(thin-film-composite, TFC)技术制备的,膜表面为芳香族、脂肪族以及羧酸官能团构成的材料,而中性膜为再生纤维素膜材料. 到目前为止,尚鲜见有利用截留相对分子质量相同、同种膜材料、仅荷电量不同的超滤膜,进行其对天然有机物去除和膜污染行为比较的研究报道. 腐殖酸(HA)占 NOM 的 50%~90%^[8],具有较大的相对分子质量和较强的疏水性,已有研究表明腐殖酸是超滤过程中的主要污染物,例如: Schafer 等^[9]观察到超滤过程中,富里酸仅引起 15% 的通量下降,腐殖酸引起 78% 的通量下降. 相比于富里酸等,腐殖酸对于膜性能的影响更大. 因此许多研究者在实验室研究中采用腐殖酸代替天然水体中的 NOM 进行研究^[10,11]. 本研究采用国际上广泛使用的 Aldrich 公司生产的腐殖酸标样(记为 Aldrich HA,从土壤中提取的腐殖酸,它的相对分子质量分布较广,平均相对分子质量为 140×10^3 ^[12]),另外,采集上海某水厂的原水,比较改性和未改性再生纤维素膜过滤腐殖酸溶液和原水中天然有机物时通量和截留率的变化,考察了荷负电改性超滤膜对天然有机物去除以及膜污染行为的影响,并进行了膜阻力分析.

1 材料与方 法

1.1 实验水样和膜材料

实验水样为购于 Sigma 公司的腐殖酸(Aldrich HA)和采集自上海市某水厂的黄浦江渠道输送后原水. 其中, Aldrich HA 使用去离子水溶解,配制成 pH 为 7.5,浓度为 2 mg/L 的溶液. 水厂原水相关水质如表 1 所示. 原水水样在进行超滤实验前先经 0.22 μm 的微孔滤膜进行预过滤,以除去其中的不溶物,特别是颗粒态有机物.

商业再生纤维素(RC)超滤膜购于 Millipore 公

司,截留相对分子质量 100×10^3 ,直径 25 mm. 超滤膜在使用之前先用异丙醇浸泡 1h 以上,然后用去离子水冲洗出至少 50 L/m²,以除去制膜过程中覆盖在膜表面的润湿剂、甘油等^[13].

表 1 上海市某水厂原水水质

项目	测定值	项目	测定值
耗氧量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.6	碱度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	88
氨氮 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.85	硬度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	141
色度 / CU	22	氯化物 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	64
浊度 / NTU	52	总铁 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.36
UV ₂₅₄	0.258	Br ⁻ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.279
pH 值	7.25		

荷负电超滤膜是将商业 RC 膜采用浸泡化学法进行改性而得到,改性方法为将膜浸泡在三溴丙烷磺酸钠溶液中,并控制化学反应时间来得到不同荷电量的改性 RC 膜.

1.2 实验装置和方法

1.2.1 超滤实验

超滤实验是在 Amicon 8010 型死端过滤器中进行,整个实验流程如图 1 所示.

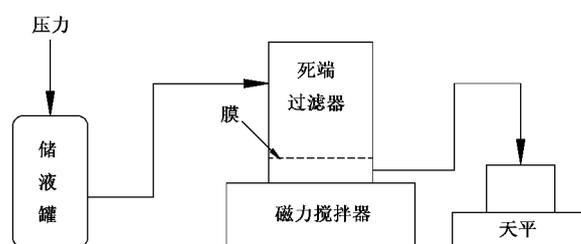


图 1 超滤实验流程

Fig. 1 Schematic of the ultrafiltration experimental system

将水样装入贮液罐和死端过滤器中,调节转速为 600 r/min,压力为 69 kPa,室温环境中(25℃)进行超滤实验. 每隔一定时间收集滤出液,测定滤出液的质量,根据式(1)计算得到膜通量 J_v ^[14].

$$J_v = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中 Δt 为样品采集时间, V 为 Δt 时间内透过膜的 HA 溶液的体积, A 为膜的有效面积.

测定滤出液质量的同时测定滤出液在 UV₂₅₄ 波长下的吸光度,从标准曲线上查得相应浓度 c_f ,根据质量守恒法推算出死端过滤器中溶液的浓度 c_b ,根据式(2)计算得到截留率 R ^[6].

$$R = 1 - \frac{c_f}{c_b} \quad (2)$$

1.2.2 Zeta 电位的测定

Zeta 电位是表征荷电膜电性能的重要参数. Zeta 电位不能直接测量, 可用电泳、电渗和流动电位间接测量^[15-17]. 本实验采用流动电位测量, 测量流程如图 2 所示, pH = 7.0、10 mmol/L 的电解质溶液注入贮液罐和实验室自制的流动电位装置中. 测定时, 在一定压力 (Δp) 作用下, KCl 电解质溶液透过膜孔, 在膜两侧产生流动电位 (E_z), 再用 Helmholtz-Smoluchowski 方程式 [式 (3)]^[18, 19] 来计算膜的 Zeta 电位, 从而表征膜的电性能.

$$\zeta = \frac{\eta \Lambda_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{E_z}{\Delta p} \right) \quad (3)$$

式中, η 为溶液粘度, ε_0 为自由空间介电常数, ε_r 为溶液的介电常数, Λ_0 为溶液在 25℃ 时的电导率.

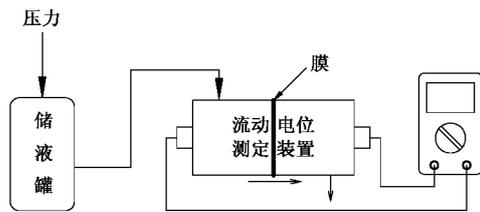


图 2 流动电位测定流程

Fig. 2 Schematic of the streaming potential experimental system

1.2.3 膜阻力的计算

过滤腐殖酸过程中的通量下降是由包括吸附阻力、沉积阻力和浓差极化阻力在内的不同阻力造成的^[12]. 为了定量获得这几部分阻力的数值, 分析引起膜污染的原因, 本研究测定并比较了同一张膜不同阶段的水通量 J_v : 原膜的水通量、浸泡在腐殖酸溶液中过夜预吸附后膜的水通量、过滤腐殖酸溶液结束时的通量以及超滤实验后膜的水通量. 由测得的水通量根据式 (4) 可计算出不同阶段膜的总阻力 R_t ^[20], 其与前一阶段膜的总阻力的差值即为各部分阻力值.

$$R_t = \frac{\Delta p}{\mu J_v} \quad (4)$$

R_t 包括膜阻力 R_m , 沉积阻力 R_{cp} 以及浓差极化阻力 R_{pp} .

1.2.4 水中有机物相对分子质量分布的测定

水中有机物相对分子质量测定采用超滤膜平行过滤法^[21, 22]. 本实验在如图 1 所示的超滤系统上, 选用 7 种不同规格的微孔滤膜和再生纤维素膜过滤水样. 实验流程如图 3 所示. 具体步骤为: ①将滤膜浸泡在异丙醇溶液中 1 h 以上, 并加压冲水 50 mL 以上, 以除去制膜过程中残留的润湿剂、甘油等物

质. ②将预处理过的 0.45 μm 微孔滤膜置于超滤系统上, 用少量水样清洗 Amicon 死端过滤器和储液罐后, 加入水样加压过滤, 弃去前 50 mL 和后 50 mL. 换膜, 重复该步骤数次, 直到收集 1 000 mL 左右的滤过液作为再生纤维素膜过滤用水样, 并取 20 mL 滤过液测定 TOC 和 UV_{254} . ③将预处理过的超滤膜置于超滤系统上, 用少量水样清洗 Amicon 死端过滤器和储液罐后, 加入水样, 调节磁力搅拌器转速 600 r/min, 压力 0.1 MPa 进行过滤, 弃去前 20 mL, 然后收集 20 mL 滤过液测定 TOC 和 UV_{254} . 弃去过滤器内的剩余浓缩液. ④换不同规格的再生纤维素膜重复步骤③. 每一规格膜过滤测得的 TOC 和 UV_{254} 数值减去相邻规格膜过滤测得的 TOC 和 UV_{254} 数值, 即可得到区间内水样有机物相对分子质量分布.

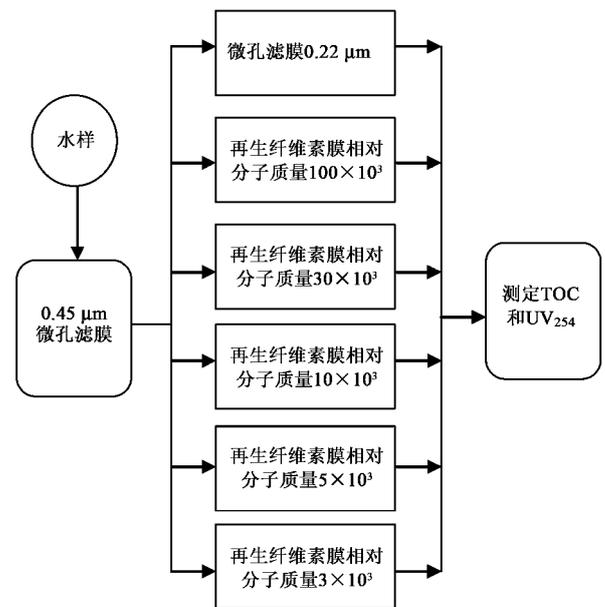


图 3 水中有机物相对分子质量分布测定流程

Fig. 3 Experimental diagram of molecular weight distribution of organic matter in water

2 结果与讨论

2.1 膜的 Zeta 电位测量结果分析

以压强 (kPa) 为横坐标, 所测定得到的相应的膜两侧压差 (mV) 为纵坐标, 得到如图 4 的数据点, 拟合得到的斜率为 -0.06, 利用式 (3) 和已知参数计算改性 48 h 再生纤维素膜 (相对分子质量 100×10^3) 的 Zeta 电位值为 -11.10 mV. 从拟合直线的 $R^2 = 0.998$ 可以看出线性很好. 而未改性再生纤维素膜经同样方法测定后其 Zeta 电位为 -1.04 mV, 基本上呈中性膜.

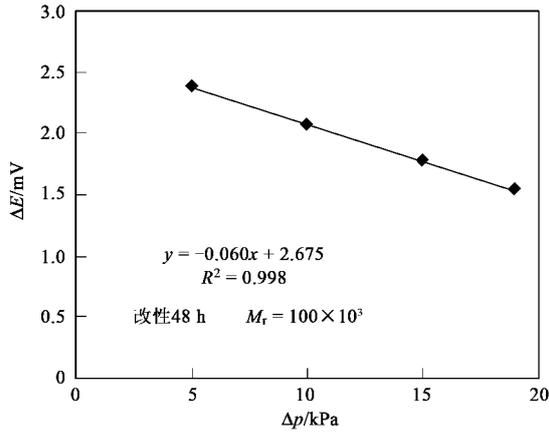


图4 相对分子质量为 100×10^3 的再生纤维素膜流动电位
Fig.4 Streaming potential of charge-modified RC membrane

2.2 Aldrich HA 和原水中相对分子质量的分布

2.2.1 Aldrich HA 相对分子质量的分布

图5所示是分别用 UV_{254} 和 TOC 表示的 Aldrich HA 中的相对分子质量分布. 10 mg/L Aldrich HA 中总有机碳为 3.51 mg/L, 总 UV_{254} 为 0.263. 由图5的 TOC 分布可知, Aldrich HA 中主要为 $> 30 \times 10^3$ 的溶解态有机物, 占总有机碳的 71%, 其余为小分子的溶解态有机物. 从图5中的 UV_{254} 分布可知, Aldrich HA 不饱和有机物中, 同样是相对分子质量 $> 30 \times 10^3$ 的不饱和有机物占大多数, 占总不饱和有机物的 88%. 以上对 UV_{254} 和 TOC 的实验结果与以往国内外许多文献资料报道一致, 即水中 UV_{254} 值大小和水中 TOC 具有一定的相关性, 可间接反映水中有机物的浓度.

2.2.2 上海市某水厂原水中相对分子质量的分布

如图6所示是用 TOC 和 UV_{254} 分别表示的上海

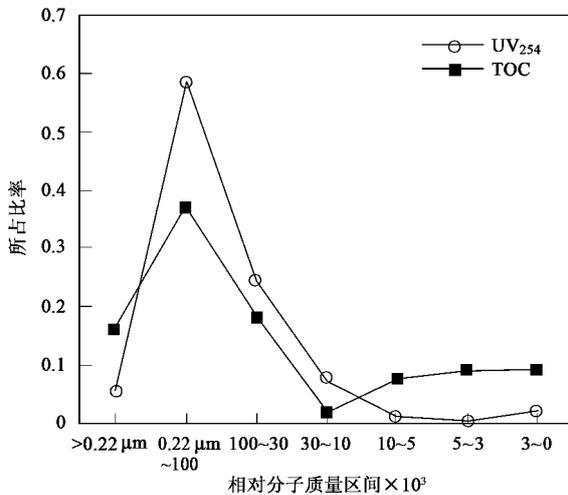


图5 Aldrich HA 相对分子质量分布
Fig.5 Molecular weight distribution of Aldrich HA

市某原水中有机物的相对分子质量分布. 其原水呈“双峰”结构, 水中总有机碳为 10.1 mg/L, 总 UV_{254} 为 0.258. 由图6的 TOC 分布可知, 其中相对分子质量 $< 3 \times 10^3$ 的小分子溶解态有机物以及相对分子质量 $> 0.22 \mu m$ 的有机物居多, 分别占到 42% 和 34%. 从图6中的 UV_{254} 分布可知, 原水中不饱和有机物中, 同样是相对分子质量 $< 3 \times 10^3$ 的小分子溶解态有机物以及相对分子质量 $> 0.22 \mu m$ 的有机物居多, 分别占到 29% 和 43%. 同时 $(10 \sim 30) \times 10^3$ 范围内的不饱和有机物也较多, 占到总不饱和有机物的 17%.

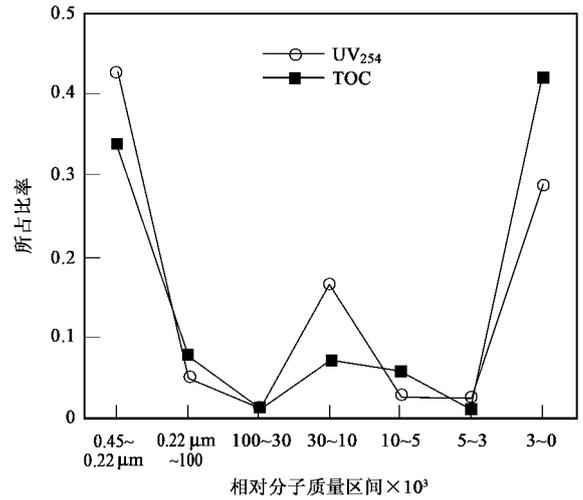


图6 上海市某水厂原水相对分子质量分布
Fig.6 Molecular weight distribution of raw water from a water treatment plant in Shanghai

2.3 膜荷电对腐殖酸去除的影响

荷电改性和中性未改性相对分子质量为 100×10^3 的 RC 膜过滤 Aldrich HA 时截留率的变化如图7所示. 改性 48 h 的 RC 膜对于腐殖酸的初始截留率达到了 92%, 而未改性中性 RC 膜的初始截留率仅为 59%, 特别是在前 50 min 的超滤实验过程中, 改性 48 h 的 RC 膜截留率明显高于未改性膜. 随着过滤时间的延长, 改性和未改性膜的截留率趋于一致.

同样, 比较相对分子质量为 10×10^3 的改性和未改性 RC 膜过滤原水中 NOM 时的截留率变化(图8), 可以看出改性膜的截留率要显著高于未改性膜. 过滤 150 min 时改性膜的截留率高于未改性膜的 20%.

荷电 RC 膜和中性 RC 膜具有相近的膜孔径(荷电改性后 RC 膜的水通量与未改性 RC 膜的水通量之差 $< 10\%$), 而荷电量相差较大. 因此, 可以

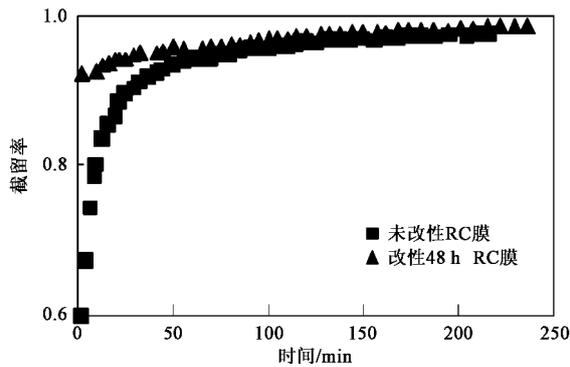


图7 相对分子质量为 100×10^3 的改性和未改性 RC 膜过滤腐殖酸溶液时的截留率变化

Fig. 7 Rejection coefficients during filtration of Aldrich HA solution through charge-modified and unmodified UF RC membranes ($M_r = 100 \times 10^3$)

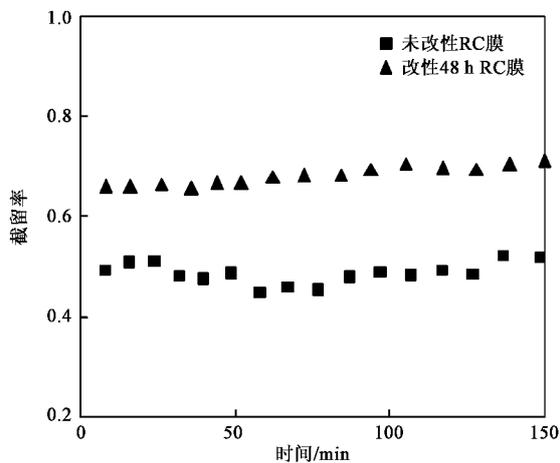


图8 相对分子质量为 10×10^3 的改性和未改性 RC 膜过滤原水时的截留率变化

Fig. 8 Rejection coefficients during filtration of NOM in water through charge-modified and unmodified UF RC membranes ($M_r = 10 \times 10^3$)

推断这 2 种膜对腐殖酸和天然有机物的去除率的差别源于电荷量的不同. 腐殖酸在 $\text{pH} > 4.7$ 呈强烈的负电^[23], 腐殖酸分子和荷电膜之间的强烈的静电排斥作用, 使更多的腐殖酸分子被截留, 从而表现出截留率的上升.

然而, 无论是荷电改性还是未改性 RC 膜对 Aldrich HA 的去除都比相应的原水中天然有机物的去除更高. 这是因为: ①从腐殖酸相对分子质量分布考虑, Aldrich 腐殖酸中以相对分子质量 $> 30 \times 10^3$ 的大分子的疏水性有机物为主, 过滤腐殖酸过程中, 荷电膜只在过滤初期迅速形成了膜孔堵塞污染, 随着过滤时间的增加, 滤饼层污染形成, 而荷电膜过滤

经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜预过滤的原水水样时, 原水中相对分子质量 $< 30 \times 10^3$ 不饱和有机物占总有机物的 50% 左右, 相对分子质量 $< 30 \times 10^3$ 的溶解态有机物也占到了总 TOC 的 50% 以上, 因此此时荷电膜以膜孔内堵塞污染为主. ②从水样的溶液环境条件考虑, 腐殖酸配水的 $\text{pH} = 7.5$, 离子强度和 Ca^{2+} 浓度为 0, 而某水厂原水的 $\text{pH} = 7.3$, 含有大量的无机离子如 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等, 这些离子有助于有机物在膜面的吸附, 使得膜污染更为严重从而大大降低了膜通量和截留率. 同时荷电膜虽然提高了对原水中腐殖酸的去除, 但原水中还含有一些中性的非腐殖类物质, 这些物质对于超滤过程的膜污染情况也会造成一定的影响.

2.4 膜荷电对膜污染的影响

改性和未改性相对分子质量为 100×10^3 的 RC 膜在过滤 Aldrich HA 时对膜通量的影响如图 9 所示. 对于改性 48 h 的 RC 膜, 经过 4 h 的超滤实验后, 通量降到了初始通量的 75%, 有 25% 的通量下降, 要低于未改性膜 32% 的通量下降.

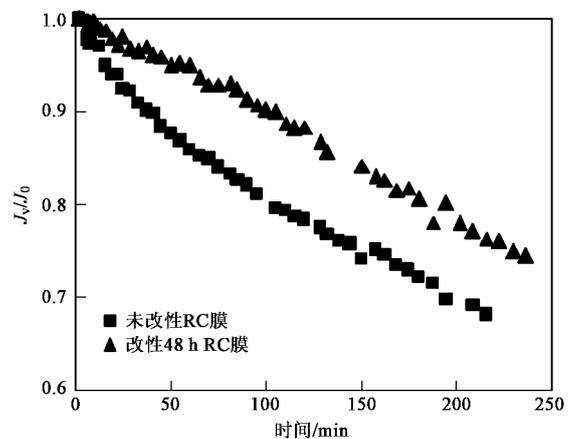


图9 相对分子质量为 100×10^3 的改性和未改性 RC 膜过滤腐殖酸溶液时的通量变化

Fig. 9 Filtration flux during filtration of Aldrich HA solution through charge-modified and unmodified RC UF membranes ($M_r = 100 \times 10^3$)

改性和未改性、相对分子质量为 10×10^3 的 RC 膜过滤原水时的通量变化如图 10 所示. 可以看出改性和未改性膜在最初 50 min 的时间里通量分别下降了 13% 和 15%, 50 ~ 150 min 的时间内改性膜通量下降趋势变缓并趋于稳定, 较初始时刻仅下降了 15%, 而未改性膜通量下降仍然很显著, 较初始时刻下降了 23%.

分析以上现象, 无论是单独过滤腐殖酸还是过

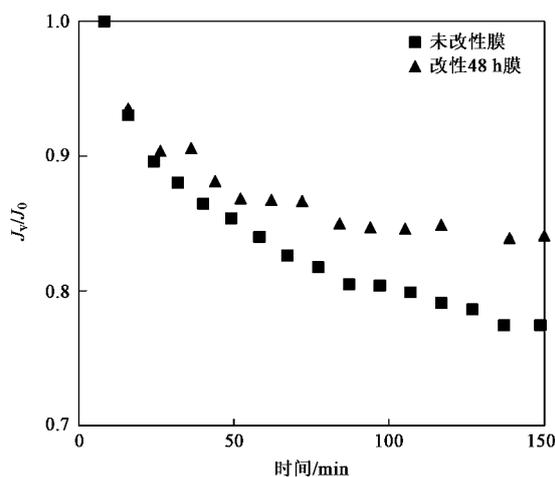


图 10 相对分子质量为 10×10^3 的改性和未改性膜
过滤某水厂原水时溶液时的通量变化

Fig. 10 Filtration flux during filtration of NOM in water through
charge-modified and unmodified UFRC membrane ($M_r = 10 \times 10^3$)

滤原水时,由于改性膜的荷电强度增加,提高了静电作用,使得同样荷负电的腐殖酸分子被排斥,不易接

近膜表面,对膜的黏附性降低,因此改性膜较未改性膜不易被 NOM 污染,通量下降减少。

2.5 膜阻力的分析

改性和未改性、相对分子质量 100×10^3 、 10×10^3 的 RC 膜分别过滤 Aldrich HA 和原水中 NOM 时的膜污染阻力构成如表 2 所示。可以看出,无论是单独过滤 Aldrich HA 还是过滤原水时,未改性膜的沉积阻力,即预吸附后膜阻力与原膜阻力的差值,都要高于改性 48 h 膜的沉积阻力,这是由于改性膜的荷负电量增加,腐殖酸与膜之间的静电排斥作用增强,荷负电的腐殖酸不易沉积在膜表面,从而沉积阻力较小,水通量下降较少;未改性膜的膜污染总阻力,即沉积阻力与浓差极化阻力之和也要高于改性 48 h 的 RC 膜,这与未改性膜通量下降较快的现象一致。过滤 Aldrich HA 时,由表 2 可以看出,对于相对分子质量 100×10^3 的改性和未改性超滤膜,浓差极化现象都是造成膜通量下降的主要原因。过滤原水中 NOM 时,对于相对分子质量 10×10^3 的改性和未改性超滤膜,沉积阻力都是造成膜通量下降的主要原因。

表 2 改性和未改性再生纤维素膜各阻力分析

Table 2 Membrane resistance during filtration of Aldrich HA solution and raw water through RC membranes

膜过滤物	膜种类	$R_m \times 10^9 / m^{-1}$	R_{pp} / R_m	R_{cp} / R_m	$\frac{R_{pp} + R_{cp}}{R_m}$
Aldrich 腐殖酸	相对分子质量 100×10^3 的未改性 RC 膜	0.53	0.09	0.28	0.37
	相对分子质量 100×10^3 的改性 48 h RC 膜	0.72	0.02	0.28	0.30
原水中天然有机物	相对分子质量 10×10^3 的未改性 RC 膜	12.02	0.19	0.02	0.21
	相对分子质量 10×10^3 的改性 48 h RC 膜	10.59	0.16	0.03	0.19

3 结论

(1) 以磺酸类化学药剂作为改性剂制备的荷电再生纤维素超滤膜,在过滤腐殖酸溶液和原水天然有机物的过程中,由于膜上的荷电量的增加,膜与腐殖酸分子间的静电排斥作用增强,腐殖酸截留率提高的同时膜通量下降也减少。通过对比荷电改性膜和未改性膜的吸附阻力和沉积阻力,可以发现再生纤维素超滤膜荷电后可以减少膜污染的阻力,抗污染能力增强。

(2) 通过选择合适的超滤膜材料进行荷电改性获得荷电超滤膜,利用孔径截留和静电排斥的协同作用,可实现对饮用水中天然有机物的有效去除,减少污染,从而保证较长期的稳定运行。

参考文献:

[1] 张惠,海琴. 水中天然有机物对超滤膜污染的研究[J]. 工

业用水与废水, 2007, 38(4): 98-101.

[2] 刘振中,宋刚福. 水源水中腐殖酸的危害及去除方法[J]. 江西科学, 2006, 24(4): 247-252.

[3] 张显球,张林生,吕锡武. 纳滤对水中有机微污染的去除效果与应用[J]. 水处理技术, 2005, 31(2): 62-65.

[4] 刘萍,曾光明,黄瑾辉,等. 膜技术在饮用水深度处理上的应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 100-103.

[5] 岳兰秀. 红枫湖、百花湖水中溶解有机物相对分子质量分布特征及环境地球化学意义[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2004.

[6] Cho J, Amy G, Pellegrino J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane [J]. J Membr Sci, 2000, 164(1-2): 89-110.

[7] Reddy A V R, Mohan D J, Bhattacharya A, et al. Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer-I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties [J]. J Membr Sci, 2003, 214(2): 211-221.

[8] 张述林,罗启芳. 水生腐殖酸净化技术研究进展[J]. 城市环

- 境, 2002, **16**(6): 7-9.
- [9] Schafer A I, Schwicker U, Fisher M M, *et al.* Microfiltration of colloids and natural organic matter [J]. *J Membr Sci*, 2001, **71**(2): 151-172.
- [10] 赵媛媛, 王志, 王纪孝, 等. 含腐殖酸类有机物模拟废水超滤过程研究 [J]. *膜科学与技术*, 2006, **26**(1): 42-46.
- [11] Yuan W. Fouling by humic acids during ultrafiltration and microfiltration for water treatment [D]. Delaware: University of Delaware, 2001.
- [12] 罗欢, 刘广立, 刘杰. 不同超滤膜过滤天然有机物的膜污染特性研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, **6**(5): 46-50.
- [13] Douglas B B, Andrew L Z. Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 2000, **172**: 39-48.
- [14] 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.
- [15] 谢辉玲. 中空纤维超滤膜动电性能的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [16] 汪锰. 聚醚砜超滤膜荷电化及其表面动电现象的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [17] 李昭成, 杨桂花. 流动电位法 Zeta 电位仪的测量原理及使用性能 [J]. *纸和造纸*, 2001, **4**: 29-30.
- [18] Shim Y, Lee H J, Lee S, *et al.* Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**: 3864-3871.
- [19] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 1996, **119**: 253-268.
- [20] Dong B Z, Chen Y, Gao N Y, *et al.* Effect of pH on UF membrane fouling [J]. *Desalination*, 2006, **195**: 201-208.
- [21] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J. Molecular size distributions of dissolved organic matter [J]. *JAWWA*, 1992, **84**: 67-75.
- [22] Chang C N, Chao A, Lee F S. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant [J]. *Water Sci Technol*, 2000, **41**(10-11): 43-49.
- [23] Yuan W, Zydney A L. Effects of solution environment on humic acid fouling during microfiltration [J]. *Desalination*, 1999, **122**(1): 63-76.