

张立卿, 王磊, 王旭东, 等. 2009 城市污水二级出水有机物分子量分布和亲疏水特性对纳滤膜污染的影响 [J]. 环境科学学报, 29(1): 75– 80
Zhang L Q, Wang L, Wang X D, et al. 2009. Effect of molecular weight distribution and hydrophobicity of wastewater effluent organic matter (EOM) on nanofiltration membrane fouling [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(1): 75– 80

城市污水二级出水有机物分子量分布和亲疏水特性对纳滤膜污染的影响

张立卿, 王磊*, 王旭东, 王志盈

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055
收稿日期: 2007-12-16 修回日期: 2008-07-30 录用日期: 2008-12-04

摘要: 分别采用分子量分级膜和 XAD-8 树脂, 研究了污水厂二级出水中有机物分子量分布特征及不同分子量分布区间亲疏水有机物的相对含量, 考察了分子量分布及亲疏水特性对纳滤膜透水性能的影响. 结果表明, 二级出水有机物中, 小分子亲水性有机物含量最高, 小于 2k 的有机物占总有机物含量的 45. 6%, 其中亲水性物质占 28. 07%, 疏水性物质占 17. 54%; 不同特征的原水分别经纳滤膜过滤, 分子量分布对膜污染影响较大, 分子量小于 30k 时, 分子量区间越小, 比通量衰减越快, 分子量大于 30k 时, 分子量区间越大, 比通量衰减越快, 且分子量较小的有机物通量衰减程度大于分子量较大有机物; 在分子量分布相同区间内, 亲水性有机物的比通量衰减较慢, 说明相同分子量时, 膜对亲水性物质的截留率较低, 而疏水性物质是引起膜通量衰减的主要原因.
关键词: 分子量分布; 亲疏水性; 纳滤; 比通量; 膜污染

文章编号: 0253-2468 (2009) 01-75-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Effect of molecular weight distribution and hydrophobicity of wastewater effluent organic matter (EOM) on nanofiltration membrane fouling

ZHANG Liqing, WANG Lei*, WANG Xudong, WANG Zhiying
School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an university of Architecture & Technology, Xi'an 710055

Received 16 December 2007; received in revised form 30 July 2008; accepted 4 December 2008

Abstract Ultrafiltration membranes with molecular weight cut-off (MWCO) ranging from 2k to 100k and XAD-8 resin were employed to identify the characteristics of the molecular weight (MW) distribution of wastewater effluent organic matter (EOM). TOC and UV₂₅₄ as well as the amounts of the hydrophilic/hydrophobic organic fractions in different MW ranges were measured. Nanofiltration membrane fouling experiments were carried out to investigate the effect of MW distribution and hydrophilic/hydrophobic characteristics of EOM on membrane flux decline, using the fractionated water samples above. According to the experimental results, 45. 61% of the total organics are low MW. The percentage of the hydrophilic organics with low MW (less than 2k) was up to 28. 07%, while that of the hydrophobic organics was 17. 54%. The MW distribution has a significant effect on the membrane fouling. When the MW was less than 30k, the lower the MW, the larger the specific flux decline, while for MW higher than 30k, the higher the MW, the larger the specific flux decline. The degree of flux decline from filtering low MW organics was larger than that for the high MW organics. With the same MW distribution range, specific flux decline of the hydrophilic organics was much slower than that of the hydrophobic organics which indicated that the hydrophobic organic fraction contributes most to the flux decline.
Keywords molecular weight distribution; hydrophilic/hydrophobic; specific flux; NF membrane fouling

1 引言 (Introduction)

随着水资源日益短缺和水质标准的不断提高, 饮用水的深度处理与污水回用处理等研究越加迫

切. 膜技术因具有能耗较少、处理后出水水质好等优点而被广泛采用, 但膜污染引起的通量下降或膜压差上升会导致运行费用和制水成本增加, 限制了膜技术的推广. 有研究表明 (Nghiem et al., 2007,

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (973) 项目 (No. 2008CB417211); 国家自然科学基金资助项目 (No. 50578131); 陕西省教育厅专项基金资助项目 (No. 05JK243)
Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2008CB417211), the National Natural Science Foundation of China (No. 50578131) and the Fund of Shanxi Educational Committee (No. 05JK243)
作者简介: 张立卿 (1980—), 女, 博士研究生, E-mail: zhangliq1980@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: WL0178@126.com
Biography: ZHANG Liqing (1980—), female, Ph.D. candidate, E-mail: zhangliq1980@126.com; * Corresponding author, E-mail: WL0178@126.com
©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Tang *et al.*, 2007), 膜孔径较大时更易引起污染物吸附、膜孔窄化和膜孔堵塞, 从而导致更严重的膜污染. 由于纳滤膜孔径介于超滤和反渗透之间, 而运行压力低于反渗透膜, 故纳滤膜的应用受到广泛关注. 很多研究表明, 膜特征、溶质特征、溶液物化特性、操作条件及膜-溶质-溶剂之间的相互作用都会降低纳滤膜过滤分离性能, 影响膜污染特征.

有研究报道 (Yuan *et al.*, 2000; Tu *et al.*, 2005), 疏水性的大分子有机物 NOM 易与疏水性膜相互吸附, 导致膜通量衰减, 是控制膜污染速率和程度的主要污染物; 另外, 粒径小于膜孔径的疏水性小分子物质也易在膜孔内形成吸附, 造成膜孔窄化, 在较低浓度时就能引起膜污染 (Hahn *et al.*, 2004; Lindau *et al.*, 1998). 但是, 也有研究者发现 (M³nt³ri *et al.*, 2000), 某些疏水性有机物会优先吸附在疏水膜上, 其亲水键面向溶液相, 改变了膜表面接触角, 增大了膜的亲水性能, 反而使膜通量增大. 而另有研究结果表明, 一些亲水性大分子有机物, 如蛋白质、多糖等, 易在膜表面沉淀或结垢, 其引起的膜通量衰减是膜滤过程中的主要问题 (Paik *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2007); Braeken 等 (2005) 也发现, 由于亲水性物质比疏水性物质易发生水合作用, 使亲水性物质的半径增大, 更易引起膜孔堵塞. 除了亲疏水性对膜污染的影响, 王磊等 (2003) 研究表明, 错流速率增大时, 在膜表面高分子量污染物比例逐渐增大, 在膜表面形成结构相对疏松污染层; 而错流速率降低时, 低分子量物质会逐渐沉积在膜表面形成较密实的污染层. 综上所述, 有机物的相对分子质量分布和亲疏水性都对膜污染影响很大.

在污水回用方面, 二级出水有机物是引起膜污染的主要物质, 但二级出水水质复杂. 根据来源不同, 二级出水有机物主要包括: 来自地表水的天然有机物 NOM、来自生活污水中的合成有机复合物 SOC 和消毒副产物 DBPs 及废水生物处理过程中溶解性生物产物 SMP (Drewes *et al.*, 1999), 其中, 既包括多糖、腐殖质、蛋白质胶体等亲疏水性大分子有机物 (Rosenberger *et al.*, 2006; Jarusutthirak *et al.*, 2006), 也包括氨基糖、核糖等亲疏水性小分子有机物 (Baker *et al.*, 2000). 由于不同有机物具有多分散性, 因此, 引起的膜污染机理更加复杂. 对于膜污染的机理, 由于污水水质、污水厂处理工艺、操作条件及试验条件、不同类型的膜的差异, 使

国内外不同研究者所得研究结论存在许多矛盾.

本研究中拟采用西安某水质净化中心二级出水为研究对象, 利用分子量分级膜将二级出水有机物进行分离, 得到分别包含不同分子量 (MW) 有机物的试验水样, 采用 XAD-8 树脂进一步分离得到不同 MW 分布的亲水性有机物, 最后进行纳滤膜污染试验, 旨在探明二级出水有机物分子量分布和亲疏水性及其对纳滤膜的膜污染特征, 为纳滤膜应用于二级水再生回用奠定一定的基础.

2 试验与方法 (Experimental methods)

2.1 试验装置

本试验采用小型错流平板膜纳滤装置 (如图 1 所示), 有效膜面积为 96 m^2 . 纳滤膜保存在 1% NaHSO_3 溶液中, 防止细菌附着, 使用前对纳滤膜进行适当预处理 (Zhao *et al.*, 2006), 去除制膜过程中残留的有机溶剂或添加剂. 将预处理后的纳滤膜装入平板膜组件, 调节旁通阀和调节阀, 在正常运行压力 1.2 倍条件下, 预压 12h 经过预压后的纳滤膜用于膜通量衰减试验.

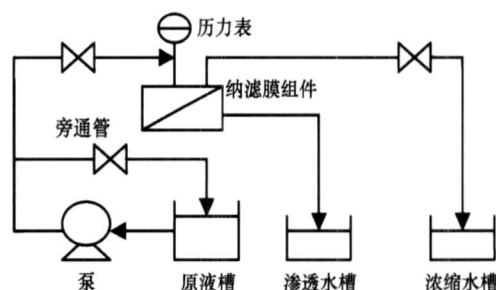


图 1 小型错流平板纳滤膜装置

Fig. 1 Crossflow filtration unit with flat-sheet membrane

2.2 试验水质

采用西安某污水净化中心 DE 氧化沟工艺二级出水, 经 $0.45\mu\text{m}$ 微滤膜过滤后, 其出水有机物 (EOM) 特征如下: DOC 为 $4.25\sim 9.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, UV_{254} 为 $0.106\sim 0.163\text{ m}^{-1}$, SUVA 为 $1.72\sim 2.49\text{ L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ (SUVA 值可用以表征溶解性有机物的憎水性大小).

2.3 试验方法

2.3.1 分离方法 污水厂二级出水先经 $0.45\mu\text{m}$ 微滤膜过滤, 去除其中颗粒性非溶解态物质, 滤后水一部分直接采用 SCM 杯式超滤系统, 在 0.1 MPa 压力下, 分别经 MWCO 为 2k, 10k, 30k, 50k, 100k 的分子量分级膜分离, 制得不同分子量分布的水样,

采用 UV 7504 紫外分光光度计测定各水样的 UV_{254} , TOC 仪测定各水样的 TOC 值, 用差减法确定有机物的分子量分布; 另一部分水样先调 pH 至 2 再经 XAD-8 树脂吸附, 吸附出水首先调 pH 至 7, 再经分子量分级膜进行分离, 得到分子量分布区间不同的亲水性有机物. 将水样在 4℃ 保存待用.

2.3.2 纳滤膜阻力试验 MF 膜和 UF 膜膜污染类型包括: 由于溶质半径大于膜孔径, 在膜表面形成的滤饼层、凝胶层膜污染, 和由于溶质半径小于膜孔径而形成的细孔完全堵塞 (孔隙率减小) 和中间堵塞 (膜孔径减小). RO 膜膜污染主要是形成滤饼和凝胶层污染. 而纳滤膜既不是完全致密, 也不是完全多孔, 一般来说, 很难严格区分膜污染的类型, 通常认为膜污染是几种不同污染机理的累积效果. 通过分析纳滤膜阻力可间接测定其形成何种形式的膜污染. 根据膜污染机理, 将纳滤膜阻力 (m^{-1}) 分为: 膜自身阻力 R_m 、浓差极化阻力 R_{cp} 、滤饼阻力 R_c 、堵孔阻力 R_p , 各部分阻力通过达西定律确定, 具体操作参照 Shon 等 (2007) 的分类方法.

2.3.3 膜通量衰减试验 将上述经不同分离方案制得的水样进行纳滤试验, 试验中, 操作压力为 0.5 MPa 浓缩液回流, 回流比为 7:1, 调 pH 至 7. 通量衰减试验开始前, 先过滤 300 mL 待测水样, 进行预吸附; 试验过程中, 采用 BS210S 型电子天平在线连续监测透过水累积体积变化, 同时监测过程中水温变化, 对通量进行温度校正, 得到透水通量随时间的衰减趋势.

3 试验结果 (Experimental results)

3.1 污水二级出水亲疏水性有机物分子量分布特征

污水厂二级出水经 0.45 μm 微滤膜滤后为试验原水, 其中疏水物质含量根据差减法进行计算. 污

水中各组分子量分布特征如图 2 所示.

根据 Edzwald 等 (1993) 分类标准, 当 SUVA 值介于 4 至 6.5 之间时, 水中的溶解性有机物主要是富里酸和腐殖酸, 具有较多的芳香族化合物构造和较强的疏水性, 分子量也较大; 当 SUVA 值小于 3 时, 水中的溶解性有机物相对而言是亲水性的、较少的芳香族化合物构造和较低的分子量. 由于本试验中原水 SUVA 介于 $1.72 \sim 2.49 L \cdot m^{-1} \cdot mg^{-1}$, 小于 $3 L \cdot m^{-1} \cdot mg^{-1}$, 说明试验原水中包含较多的亲水性、低分子量有机物. 由图 2 也可以发现, 二级出水溶解性有机物中, 亲水性有机物含量最高, 占总有机物的 50.79%. 与 Shon 等 (2006)、Ima 等 (2002) 所得研究结果相似. 另外, 本研究中, 不同分子量分布的有机物, 小于 2k 的有机物含量最高, 占总有机物含量的 45.61%, 其中亲水性物质占 28.07%, 疏水性物质占 17.54%; 分子量介于 10~30k 和大于 100k 有机物分别占 9.21% 和 7.02%; 分子量 30~50k 的亲水性及原水中有机物含量最低, 其余分子量分布区间有机物含量均较低; 疏水性有机物分子量小于 2k 时含量最高, 其余各区间分布均相对较低.

上述结果表明, 试验原水中主要以小于 2k 的亲、疏水性有机物为主. 主要是因为经过污水厂各级生物处理后, 颗粒态大分子有机物部分通过沉淀、过滤去除, 部分转化为溶解态有机物, 进而转化为小分子溶解态有机物; 这些小分子物质除大部分被生物降解外, 出水中仍会残留部分小分子有机物. Shon 等 (2006) 通过 UV 响应和荧光光谱观测也发现, 污水二级出水中疏水性有机物分子量分别为: 263.330 (腐殖酸水解产物)、580.865 (富里酸, 且 UV 响应值较高)、234.40 (疏水性有机物与无机或有机复合物形成的聚集体), 亲水性有机物分子量包括: 235 (氨基糖)、431.09 (多糖) 等. 由此可知, 二级出水有机物主要为溶解态小分子有机物.

3.2 纳滤膜比通量衰减变化

Jarusutthirak 等 (2007) 研究发现, 由于所研究污水中胶体分子相对疏水性和 transphilic (TP1) 有机物分子量较大的缘故, 易在膜表面沉淀或结垢, 增大滤饼或凝胶阻力, 使得膜通量衰减较快. 本试验采用去离子水, 调节不同分子量分布的原水有机物和亲水性有机物 DOC 为 $6 mg \cdot L^{-1}$ 左右, 分别考察分子量大小对比通量影响及膜阻力的变化; 同时研究相同分子量分布时, 有机物亲疏水性对比通量衰减的影响, 所得结果分别如图 3、图 4、图 5 所示.

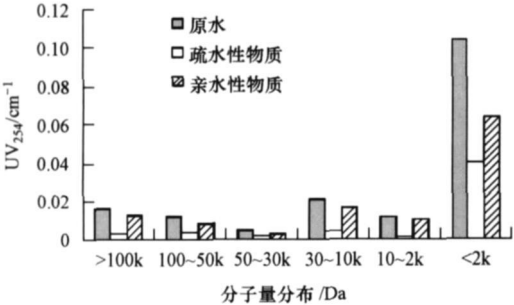


图 2 污水二级出水有机物分子量分布

Fig. 2 MW distribution of EOM

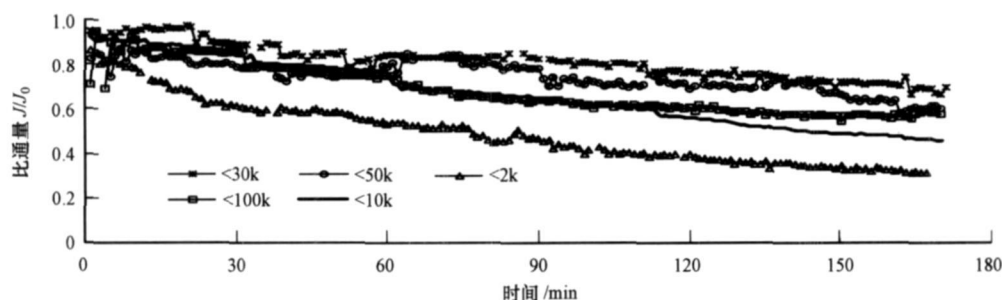


图 3 不同分子量分布二级出水有机物比通量衰减变化

Fig. 3 Specific flux decline with different MW distribution of EfOM

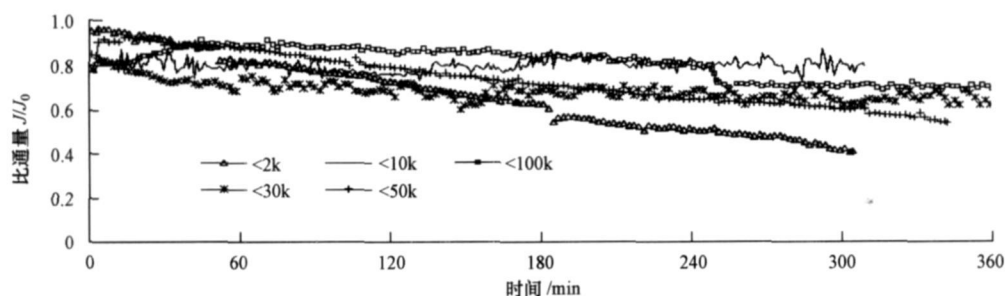


图 4 不同分子量分布亲水有机物比通量衰减变化

Fig. 4 Specific flux decline with different MW distribution of hydrophilic organic fraction

图 3反映了水样中分别包含分子量小于 100k、小于 50k、小于 30k、小于 10k、小于 2k 的二级出水有机物时,纳滤膜比通量衰减变化.运行 180min 后,不同组分原水按分子量由高到低,其比通量衰减大小分别为: 38.58%、31.68%、26.58%、50.31%、60.42%,分子量大小对纳滤膜的比通量变化影响较大.

图 4反映了水样中分别包含分子量小于 100k、小于 50k、小于 30k、小于 10k、小于 2k 的二级出水亲水性有机物时,纳滤膜比通量衰减变化.结果表明,运行 360min 后,纳滤膜比通量衰减程度按分子量由高到低分别为: 19.32%、22.38%、6.7%、4.7%、56.84%,其比通量衰减程度和衰减速率均低于相同分子量区间原水.

图 5为不同分子量分布二级出水有机物膜阻力变化.当有机物分子量小于 2k 时,在纳滤膜表面仅形成浓差极化层,随着分子量的增大,形成的浓差极化层阻力逐渐减小,而滤饼层阻力逐渐增大,当分子量大于 30k 后,滤饼层阻力明显增大,占主导作用.试验过程中,对于原水中溶解性有机物,当分子量较小时,运行 180min 后,其通量已经衰减较多(图 3),此时对膜进行了清洗:首先将水样换为纯水,相同操作条件下 NF 膜通量就基本恢复至最初纯水渗透通量,通过化学清洗后,其纯水通量反而

大于最初纯水通量,这可能是由于 pH 值的变化,引起膜孔结构的溶胀作用.因此推测,分子量小于 2k 时膜污染主要由纳滤膜表面形成的浓差极化引起,也说明小分子有机物并未在膜孔内部形成吸附引起堵孔阻力;当污染物分子量较大时,仅通过水力清洗,膜通量就可基本恢复,推测此时膜污染主要为浓差极化阻力和滤饼阻力引起.

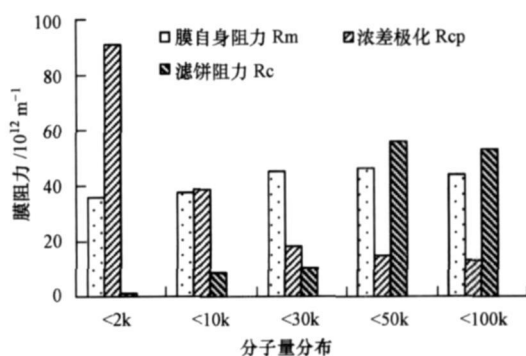


图 5 不同分子量分布二级出水有机物膜阻力变化

Fig. 5 Membrane resistance with different MW distribution of EfOM

4 讨论 (Discussion)

4.1 分子量分布对纳滤膜比通量衰减的影响

一般来说,纳滤膜透过通量的下降过程分 3 个阶段:首先,由于浓差极化层的形成,膜通量迅速下

降; 接下来一段时间内, 由于膜表面吸附和沉积导致透过通量继续下降, 但下降速度有所减缓; 第 3 阶段, 由于溶质在膜面上的进一步沉积或污染层的凝胶化或固化, 透过通量的减小趋于稳定, 呈准稳态过程. 由于纳滤过程中, 污染物受孔径筛分作用、静电力、吸附作用力、渗透拖曳力 (操作压力引起)、剪切力 (错流速率) 及重力 (受颗粒大小变化) 等共同作用, 因此, 不同操作条件 (压力、错流速率、回收率等)、水质条件、膜性能时, 膜污染不同 (Kilduff *et al.*, 2004; Koyuncu *et al.*, 2004).

本研究中, 二级出水有机物的分子量分布对纳滤膜的污染主要存在两种机制: 有机物分子量小于 30k 时, 分子量越小, 比通量衰减越快; 而有机物分子量大于 30k 时, 分子量越大, 比通量衰减越快. 由图 5 膜污染阻力变化可知, 两种情况下, 所形成的主要的膜污染阻力类型不同. 不同分子量有机物形成何种形式的污染与此时水的回收率有关, 当水的回收率为 50% 时, 分子量大于 30k 的高分子有机物成为主要的沉积污染物 (王磊 *et al.*, 2003). 本研究中 TOC 浓度较高, 因此通量衰减较快, 为了维持进料液浓度尽量不变, 采用了较低的水回收率 (12.5%, 即回流比 7:1), 而低回收率可能会导致分子量大于 30k 的有机物易于沉积在膜的表面, 逐渐累积形成滤饼层; 相反, 分子量小于 30k 的有机物不易附着在膜表面, 而主要形成浓差极化阻力 (图 5). 因此, 当回流比为 7:1 时, 分子量小于 2k 的小分子有机物和分子量大于 30k 的大分子有机物主要通过形成浓差极化阻力和滤饼阻力, 引起膜通量衰减.

由图 3 还可得出, 分子量较小的有机物引起的膜比通量衰减程度和衰减速率均大于分子量较大有机物, 这可能是由于高分子有机物在膜表面沉积后形成结构相对疏松的滤饼层, 该滤饼层具有一定的导水作用, 因此膜污染较慢; 同时由于分子量越小, 相同 TOC 浓度进水中所包含疏水性小分子有机物相对越多 (由图 2 可知), 由于与疏水性膜之间的吸附作用力, 导致膜污染增大, 因此, 小分子有机物引起的比通量衰减相对较快, 也说明了疏水性组分越多的原水, 其通量下降程度也越严重.

4.2 有机物亲疏水性对纳滤膜比通量影响

对比图 3 图 4 可知, 亲水性有机物组分对纳滤膜的比通量衰减程度和衰减速率均低于相同分子量区间原水. 这可能是由于原水中包含的疏水性组分与疏水性纳滤膜之间的吸附作用, 加速了膜污染

的程度和速率, 而亲水性有机物降低了吸附引起的膜污染, 因此, 通量衰减相对较慢、较小. 由此可知, 疏水性组分是造成通量下降的主要因素.

5 结论 (Conclusions)

1) 本研究所取西安某污水厂二级出水有机物中, 小分子亲水性有机物含量最高, 小于 2k 的有机物占总溶解性有机物的 45.61%, 其中亲水性物质占 28.07%, 疏水性物质占 17.54%.

2) 二级出水有机物纳滤试验中, 回流比为 7:1 时, 分子量小于 2k 的小分子有机物在膜面主要形成浓差极化阻力, 而分子量大于 30k 的大分子有机物在膜面主要形成滤饼层阻力, 引起膜通量衰减; 而且小分子有机物比大分子有机物所引起的比通量衰减更严重.

3) 亲水性有机物引起的纳滤膜比通量衰减程度和衰减速率均低于相同分子量区间的原水, 可见亲水性有机物不易引起纳滤膜通量衰减, 而疏水性物质是引起膜通量衰减的主要原因.

责任作者简介: 王磊 (1971—), 男, 西安建筑科技大学教授、博士生导师, 从事水的膜处理理论与技术、污水的再生利用理论与技术等研究.

参考文献 (References):

- Braeken L, Ramaekers R, Zhang Y, *et al.* 2005. Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds [J]. *Journal of Membrane Science* 252: 195—203
- Barker D J, Saki S M L, Langenhoff A A M, *et al.* 2000. Soluble microbial products in ABR treating low-strength wastewater [J]. *J. Envir. Eng.* 126(3): 239—249
- Drewes J E, Fox P. 1999. Fate of natural organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water [J]. *Wat. Sci. Tech.* 40(9): 241—248
- Edzwald J K. 1993. Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants [J]. *Wat. Sci. Tech.* 27(11): 21—35
- Hahn M W, O'Melia C R. 2004. Deposition and reentrainment of Brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: Some concepts and applications [J]. *Environ. Sci. & Technol.* 38(1): 210—220
- Imai A, Fukushima T, Matsushige K, *et al.* 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants [J]. *Water Research* 36: 859—870
- Jaisuthirak C, Amy G. 2007. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EOM) [J]. *Water Research* 41(12): 2787—2793

- Kiklu ff J E, Mattaraj S, Belfort G. 2004. Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 239: 39—53
- Koyuncu I, Topack D, Wiesner M R. 2004. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts [J]. *Water Research*, 38: 432—440
- Li Q L, Xu Z H, Pinnau I. 2007. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux [J]. *Journal of Membrane Science*, 290: 173—181
- Lindau J, Jansson A S, Bottino A. 1998. Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular-weight hydrophobic solute: correlation between flux decline and pore size [J]. *Journal of Membrane Science*, 149: 11—20
- Mänttärin M, Puro L, Nuorteva-Jokinen J *et al*. 2000. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 165: 1—17
- Nghiem L D, Hawkes S. 2007. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size [J]. *Separation and Purification Technology*, 57: 176—184
- Park N, Kwon B, Kim S D, *et al*. 2006. Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants [J]. *Journal of Membrane Science*, 275: 29—36
- Rosenberger S, Laabs C, Lesjean B *et al*. 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Water Research*, 40: 710—719
- Shon H K, Smith P J, Vigneswaran S, *et al*. 2007. Effect of a hydrodynamic cleaning of a cross-flow membrane system with a novel automated approach [J]. *Desalination*, 202: 351—360
- Shon H K, Vigneswaran S, Kim I S, *et al*. 2006. Fouling of ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 278: 232—238
- Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. 2007. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid: effects of solution composition and hydrodynamic conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 290 (1-2): 86—94
- Tu S C, Ravindran V, Pirbazari M. 2005. A pore diffusion transport model for forecasting the performance of membrane processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 265(1): 29—50
- 王磊, 福士宪一. 2003. 水中有机污染物的分子量分布特征对纳滤膜透水性能影响的试验研究 [J]. *给水排水*, 29(7): 35—37
- Wang L, Fukushima I. 2003. Experimental research on influences of NF performance by the apparent molecular weight distributions of organic pollutants in water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 29(7): 35—37 (in Chinese)
- Yuan W, Zydney A L. 2000. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. *Environ Sci Technol*, 34: 5043—5050
- Zhao Y Y, Yuan Q P. 2006. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in ethanol solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 280: 195—201