

天然有机物对不同孔径超滤膜的污染特性研究

朱逸康¹, 胥倩倩¹, 黄瑶瑶¹, 朱冰儿¹, 董秉直², 余振勋^{1*}

(1. 宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 膜污染是阻碍膜分离技术广泛应用的瓶颈, 是水处理领域研究的重点. 采用 RC 平板膜进行膜污染试验, 对超滤膜去除天然有机物的效能和膜污染机理进行研究, 模拟天然地表水研究腐殖酸(HA)吸附、沉积、浓差极化 3 种不同膜污染机理; 同时, 考察水质环境条件对膜过滤性能的影响. 结果表明, HA 能造成膜通量的明显下降, 其中静态吸附、浓差极化造成的膜通量下降较膜孔窄化和滤饼层形成的影响相对更小; 另外, 滤饼导致的通量下降可以通过物理清洗恢复, 而膜孔窄化造成的通量下降在一定程度上不可逆, 且离子强度的增大会加剧膜污染速率.

关键词: 天然有机物; 腐殖酸; 超滤; 膜污染

中图分类号: TU991.24

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 01-0109-06

随着水源污染的不断加剧和饮用水水质标准的日益严格, 传统的水处理工艺已经无法满足人们对优质饮用水的需求, 以微滤、超滤为代表的低压膜技术受到了越来越高的重视^[1]. 然而, 由膜污染所导致的膜通量快速下降阻碍了低压膜技术的广泛应用^[2]. 膜污染会缩短膜的使用寿命, 导致运行费用和制水成本的增加.

天然有机物(Natural Organic Matter, NOM)广泛存在于天然水体之中, 是造成膜污染的主要因素^[3-4], 而 NOM 典型代表腐殖酸(Humic Acid, HA)具有较大的相对分子质量和较强的疏水性, 被认为是 NOM 中的优势污染物. 针对 HA 对膜污染行为造成影响的这一问题, 许多研究者进行了探究. 相关研究表明, HA 对膜污染的贡献率远大于富里酸(Fulvic Acid, FA), 且 HA 的羧基含量与膜污染程度表现出明显的相关性^[5-7]. 史慧婷等^[8]和胡文^[9]就不同浓度梯度的 HA 对 50 KD 超滤膜造成的污染进行了研究, 证实膜污染程度与 HA 浓度正相关. 张慧等^[10]考察了 Ca^{2+} 与 HA 协同作用, 认为 HA 溶液中 Ca^{2+} 的浓度会影响膜通量的下降速率以及膜污染的可逆性. 但目前研究多以不同质量浓度的 HA

对某一特定孔径超滤膜造成的污染为对象, 对不同孔径超滤膜的研究尚少; 且多以 Ca^{2+} 作为水体中唯一离子因素, 并未考虑其他金属离子对膜污染的影响.

综上, 本研究以 HA 对不同截留相对分子质量(MWCO)超滤膜造成的污染为切入点, 综合考虑天然水中 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的影响, 系统考察了天然有机物对超滤膜的污染特性, 对超滤膜处理天然地表水具有一定的技术支撑和现实意义.

1 实验材料与方法

1.1 实验水样

实验采用模拟天然水, 将粉末 HA 溶于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后制得 HA 储备液. 为模拟天然地表水水质, 将 HA 储备液稀释, 得到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 实验水样, 并调节 pH 值为 7.

1.2 实验装置

实验以氮气瓶作为整个过滤系统的动力源, 操作压力 0.1 MPa , 贮水罐容积 5 L . 采用 Millipore 杯式过滤器, 有效容积 200 mL , 内置转子, 可在膜

收稿日期: 2018-04-28.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家科技重大专项 (2017ZX07201001); 宁波市科技局重大科技攻关项目 (2015C110001).

第一作者: 朱逸康 (1994-), 男, 浙江杭州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 膜法水处理技术. E-mail: 2638004537@qq.com

*通信作者: 余振勋 (1981-), 男, 浙江衢州人, 副教授, 主要研究方向: 膜法水处理技术. E-mail: yuzhenxun@nbu.edu.cn

表面形成剪切流,以防止浓差极化现象.磁力搅拌器搅拌速度为 $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.实验采用再生纤维(RC)超滤膜,其孔径或 MWCO 分别为 $0.15 \mu\text{m}$ 、100 KD、50 KD、30 KD.具体实验装置如图 1 所示.

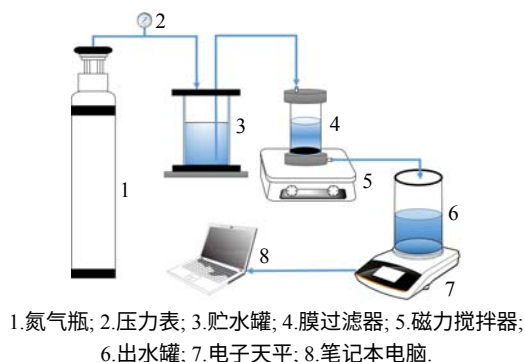


图 1 实验装置

1.3 实验方法

实验所用膜均为新膜,使用前浸泡于超纯水中至少 12 h.本研究以相对通量 J_t / J_0 来表征膜污染程度.膜通量计算式为^[11]:

$$J_t = V / A_t, \quad (1)$$

式中, J_t 为过滤原水 t 时刻后的膜通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; V 为过滤原水 t 时间内的渗透液体积, L ; A 为膜有效过滤面积, m^2 ; J_0 为过滤超纯水时得到的膜通量, $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

研究以截留系数 R 表征膜对 HA 的截留能力.过滤过程中每 5 min 采集水样 1 次. HA 截留系数 R 的计算式为^[12]:

$$R = 1 - C_{\text{filtrate}} / C_{\text{feed}}, \quad (2)$$

式中, R 为截留系数; C_{filtrate} 为膜后出水 UV_{254} 值; C_{feed} 为原水 UV_{254} 值.

膜污染机理研究中着重考察 HA 吸附、沉积、浓差极化 3 种不同污染机理对膜污染的相对贡献度.先用洁净膜过滤去离子水,得到初始通量 J_0 ;再将膜置于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液中,静态吸附至少 24 h,用去离子水进行过滤实验,得到膜通量 J_1 ;随后用该膜过滤 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA,得到通量 J_2 ;最后用受污染的膜过滤去离子水,得到通量 J_3 ;所有通量数据都是在 0.1 MPa 恒压下得到.在过滤实验初期,部分膜孔会由于压力的突然增大而发生塌缩,导致膜通量数据存在波动.因此,通量测定选定在过滤实验开始后 10 min 进行,此时测得的膜通量较为稳定,可以反映膜的实际渗透性.

为分析 HA 沉积对膜通量造成的影响,对受污染膜进行一系列清洗研究.首先用洁净纸巾仔细擦拭受污染膜的表面,除去滤饼层.然后将膜浸泡在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中 30 min,用去离子水冲洗干净.每个清洗步骤前后,都对膜的渗透性进行检测.本实验用膜比通量来表征清洗前后膜通量的恢复情况,选取实验用膜中孔径最小的 30 KD 膜和孔径最大的 $0.15 \mu\text{m}$ 膜.

1.4 测定项目与方法

1.4.1 膜比通量 J_t / J_0

超滤杯的膜后滤出液用出水罐盛接,由电子天平对出水流量进行测量,得到过滤 t 时间内的渗透液体积 V ,并通过连接笔记本电脑完成对数据的实时记录.测定实验采用的超滤膜有效过滤面积为 28.7 cm^2 .将相关数据代入(1)式,可得过滤原水 t 时刻后的膜通量 J_t .在用原水进行过滤实验前,先用超滤膜过滤超纯水,得到初始通量 J_0 . J_t 与 J_0 的比值即为膜比通量,可用来反映膜过滤过程中的膜污染程度.

1.4.2 UV_{254}

UV_{254} 指在 254 nm 波长下水样的紫外吸光度,一般被认为可以反映天然水中腐殖质的含量,间接反映出水体有机物污染的程度. UV_{254} 采用紫外可见分光光度计测定.实验分别对未过滤的原水和过滤过程中定时采集的膜后滤出液进行 UV_{254} 测定.通过(2)式计算截留系数 R ,可反映过滤过程中超滤膜对 HA 的截留能力的变化情况.

2 结果和讨论

2.1 不同 MWCO 膜的通量变化

在恒压条件(0.1 MPa)下,用 $0.15 \mu\text{m}$ 、100 KD、50 KD、30 KD 超滤膜分别过滤质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液,过滤周期设定为 60 min.由图 2 可见,相同质量浓度的 HA 溶液对不同 MWCO 膜通量的影响差异明显, $0.15 \mu\text{m}$ 、100 KD、50 KD、30 KD 膜的比通量分别下降了 93.4%、64.9%、60.8%和 32.3%,表明 HA 导致通量大幅下降,且膜孔径越大,通量下降越严重.1 个过滤周期结束时,30 KD、100 KD、 $0.15 \mu\text{m}$ 的膜通量相近($J = 8.8 \times 10^{-3} \sim 9.2 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),且各自的膜通量下降曲线趋于平稳.这是由于 HA 以似胶束结构的疏松聚集体存在于溶液

中, 形成胶团或聚合物, 表现出胶体粒子特性^[6,13], 此类 HA 易在膜表面或孔径内吸附, 从而导致膜通量的下降. 50 KD 膜的最终通量与 30 KD 的膜相比, 小了约 26%, 可能与 HA 自身相对分子质量分布相关, 即 HA 相对分子质量多介于 30~50 KD. 此时, 30 KD 的膜可以通过膜孔的机械作用对 HA 进行截留, 而 50 KD 的膜无法阻挡 HA 分子堵塞膜孔.

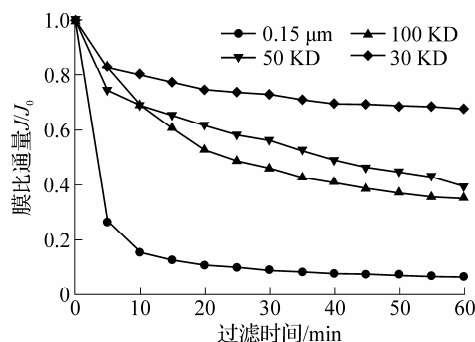


图 2 不同 MWCO 膜通量下降情况

2.2 不同 MWCO 膜对 HA 截留效能

由图 3 可知, 30 KD、50 KD 的膜可以较好地截留原水中 HA ($R=0.6\sim0.7$) 且基本保持稳定; 0.15 μm 和 100 KD 的膜对 HA 的截留能力欠佳, 虽总体 R 值呈上升趋势, 但过滤周期结束时仅为 0.4 左右.

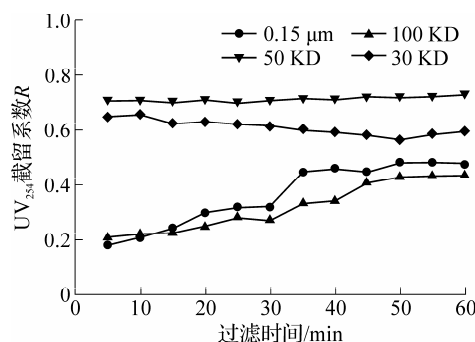


图 3 不同 MWCO 膜对 UV_{254} 的截留率

一般认为, 孔径越小的膜对有机物的截留效果越明显. 然而, 本研究 0.15 μm 的膜经过 60 min 过滤后, 其 R 值超过 100 KD 膜. 分析认为, 这是多种膜污染机理共同作用下的结果, 即膜孔窄化、膜孔堵塞以及滤饼层的形成^[14-15]. 一方面, 在超滤过程中, 超滤膜从 HA 溶液中截留下较多大颗粒有机物质, 这些有机物会粘附在过滤膜的孔隙中, 造成膜孔窄化, 进而在超滤膜表面形成滤饼层. 随着过滤持续进行, 滤饼层不断变厚, 导致了膜通量的下降, 也在一定程度上对水中有机物起了机械截留

的作用, 有效提升了膜的去除效能. 与之相对应, 100 KD、0.15 μm 膜后出水的 UV_{254} 值不断减小. 0.15 μm 膜孔径较大, 有机物更容易进入膜孔造成堵塞, 形成致密滤饼层的时间早于 100 KD 膜, 因此在 60 min 的过滤周期结束时, 0.15 μm 膜表现出的 R 值大于 100 KD 膜. 另一方面, 滤饼层是由大颗粒有机物质构成, 对小分子量有机物的影响很小. 50 KD、30 KD 的超滤膜自身膜孔径较小, 对有机物的截留主要依靠膜自身孔径的机械截留效应, 滤饼层对有机物的截留能力的提升相对有限, 故 R 值也较为稳定.

2.3 膜污染机理

2.3.1 不同污染因素下的通量变化

本研究通过比较不同膜阻力对通量的影响, 阐明 HA 吸附、沉积, 以及浓差极化等影响因素对膜通量下降的相对贡献度. 实验选取 0.15 μm 膜作为微滤膜的代表, 选取实验用超滤膜孔径最小的 30 KD 膜和孔径最大的 100 KD 膜作为超滤膜的代表, 表 1 列出了 3 种膜的比通量变化情况. 每组类别实验均使用 2 张新膜.

表 1 不同因素对膜通量的影响

膜	膜比通量 J/J_0		
	J_1	J_2	J_3
0.15 μm	0.94 ± 0.03	0.12 ± 0.05	0.15 ± 0.02
100 KD	0.95 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.75 ± 0.06
30 KD	0.97 ± 0.02	0.76 ± 0.04	0.81 ± 0.03

注: 原水质量浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

由表 1 中数据可知, HA 静态吸附造成的通量下降相对较小 ($<6\%$), 且对孔径越大的膜影响越大. 这是由于膜表面所带的负电荷与同带负电荷的 HA 分子相互排斥, 一定程度上阻碍了膜对 HA 的吸附. 超滤膜自身孔径越大, HA 越易进入膜孔, 由吸附导致的膜孔窄化现象越明显, 造成的通量下降幅度越大. 观察过滤完 HA 的膜, 可以发现膜表面有明显的滤饼层存在, 其通量较洁净的膜有明显下降 ($>24\%$), 表明 HA 在膜表面的沉积产生了较大的阻力, 是造成膜通量下降的主要原因. 为考察浓差极化作用对通量的影响, 将过滤完 HA 后受污染的膜用去离子水再次测定通量, 得到的膜通量较之前有少量恢复. 其中, 100 KD 膜恢复的通量最大, 为 11%, 0.15 μm 、30 KD 的膜通量分别恢

复了 3%和 5%。

2.3.2 不同离子条件对膜污染的影响

(1)离子强度的影响. 通过向 HA 原水中分别加入 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, 再用超滤膜对不同离子强度的 HA 原水进行过滤, 探讨离子强度对膜污染行为的影响. 由前期实验可知, 30 KD 超滤膜在过滤 HA 结束后保留了最大的剩余膜通量, 故实验采用该膜进行过滤实验, 以期实验现象更为明显. 膜通量变化情况如图 4(a)所示, 在过滤实验后期, $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na^+ 的膜比通量分别稳定在 52%和 24%左右, 相较于原水的 68%有了不同程度的下降. 由图还可知, 膜通量的衰减程度随水中离子强度的增大而增大, 这可能是由于离子强度的增加会产生静电屏蔽效应, 减弱带负电的膜表面对带同种电荷 HA 分子的排斥力, 最终导致滤饼层致密^[16]. 此外, 有研究表明^[17-18], 水中离子强度会影响到 HA 分子内和分子链间的相互作用. 在高离子强度条件下, HA 分子构型将由原本的线性结构转化为一种卷曲甚至球状的结构, 结构变形后的 HA 分子表现出更强的疏水性, 更易吸附在膜表面. 因此, 溶液中离子强度增大导致的滤饼层致密是造成膜通量下降幅度增大的主要原因.

出水 UV_{254} 变化情况如图 4(b)所示. 由图可见,

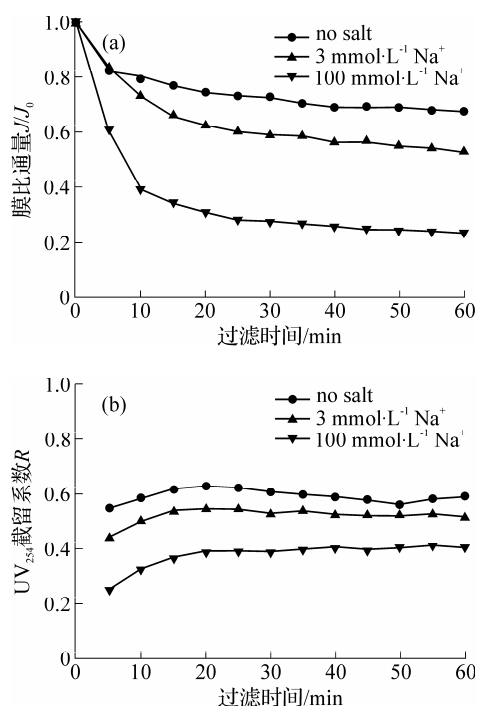


图 4 不同离子强度下膜通量变化(a)和 UV_{254} 截留率(b)

膜对 HA 截留的能力与离子强度表现出明显的相关性, 截留率 R 随离子强度的增大而减小. 这是由于离子强度升高所导致的静电屏蔽效应, 使得膜表面无法有效截留 HA 分子^[19]. HA 分子更易通过膜孔, 导致膜后出水 UV_{254} 增大.

(2)二价离子的影响. 分别向 HA 原水中加入 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl, $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , 考察相同离子强度下不同种类金属离子对膜污染的影响程度. 由图 5 可知, 虽然 3 种原水中的离子强度相同, 但是对膜通量影响差异较大. 过滤周期内, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 的膜比通量分别稳定在 46%、30%和 53%左右, 相较于原水的 59%有不同程度下降. 其中, 二价金属离子的存在使得通量衰减的程度明显增大, 说明 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 对超滤膜污染的作用不仅仅是离子强度的影响. 分析认为, 二价金属离子对超滤膜污染的主要机理还包括与 HA 大分子间的络合架桥作用; Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在 HA 分子之间络合、架桥, 有效减小了分子间的静电排斥, 使 HA 分子更易连结成有机大分子, 从而更易被膜表面截留. 实验采用的溶液离子强度尚不足以改变 HA 分子的构型, 静电屏蔽与络合作用的双重效应是最终导致膜通量快速下降的原因^[20-22].

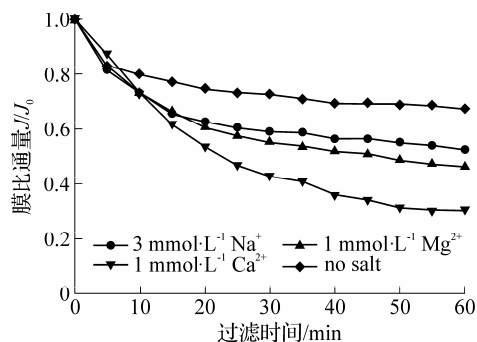


图 5 不同离子条件下的膜通量变化情况

另一方面, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对超滤膜污染的程度存在差异, 这可能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 同 HA 分子的络合能力强弱有关. 由图 6 可见, 受污染膜表面形成的滤



(a)HA+ $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na^+ (b)HA+ $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mg^{2+} (c)HA+ $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+}

图 6 受污染超滤膜表面滤饼层

饼层外观差异明显, Ca^{2+} 所形成的滤饼较厚, Mg^{2+} 次之, Na^+ 所形成的滤饼与原水基本没有区别. 实验结果表明, Ca^{2+} 与大分子有机物络合的能力强于 Mg^{2+} , 这也符合 Wang 等^[23] 的研究结论.

由图 7 可知, 在过滤初期, 二价离子的存在使得截留率下降. 随着过滤持续进行, 截留率缓慢升高. 分析认为这是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 静电屏蔽效应和络合架桥的双重作用所导致. 过滤初期, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的静电屏蔽效应使得膜表面无法有效截留 HA 分子, 导致截留率下降. 与此同时, 水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 HA 分子间络合、架桥, 使得 HA 分子连成大分子络合物, 更容易被膜表面所截留, 有效降低了 HA 堵塞膜孔的机率^[24]. 因此随过滤实验的持续进行, 膜表面污染层不断变厚, 截留率开始增大. 在过滤后期, 上升的截留率已经超过了未添加 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的 HA 原水. 随着水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的增大, 对 HA 分子的截留率还会有所上升.

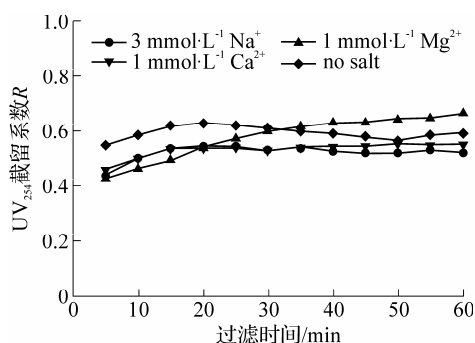


图 7 不同离子条件下 UV_{254} 的截留率

2.4 膜清洗对通量的恢复

为探究 HA 沉积对膜通量造成的影响, 对受污染膜进行一系列清洗研究, 每组实验重复 3 次. 从表 2 数据可见, 物理清洗恢复了 30 KD 膜 91% 的初始通量, 表明造成 30 KD 超滤膜通量下降的原因主要是滤饼层的形成. 与之相对的是, 物理清洗只恢复了 0.15 μm 膜初始通量的 45%, 化学清洗也只是让膜的渗透性有了少量提高(24%). 表明膜表面滤

表 2 不同清洗方法下的膜通量恢复情况

膜的状态	膜比通量 J/J_0	
	30 KD	0.15 μm
受污染的膜	0.67±0.015	0.08±0.006
物理清洗后	0.91±0.026	0.45±0.037
化学清洗后	0.92±0.012	0.69±0.023

饼层造成的通量下降可通过物理清洗恢复, 而膜孔窄化造成的通量损失在一定程度上是不可逆的.

3 结论

当超滤膜过滤 HA 溶液时, 因膜的 MWCO 不同, 以及溶液化学环境的差异, 造成的膜污染和 HA 截留率也不同. (1)过滤相同浓度的 HA 溶液, 膜污染程度随超滤膜 MWCO 的增大而增大; 与之相对, 膜对 HA 的截留率随 MWCO 增大而减小. (2)静态吸附与浓差极化造成的膜通量损失较小, 真正导致膜通量下降的主要原因是膜孔的窄化和滤饼层的形成. (3)水中离子强度的增大会加剧膜污染速率, 同时也会使膜对 HA 分子的截留率下降. (4)水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会与 HA 络合, 导致膜通量快速下降, 虽然会在一定程度上提升 HA 截留率, 但无法从根本上减轻膜污染.

参考文献:

- [1] 李圭白, 杨艳玲. 超滤-第三代城市饮用水净化工艺的核心技术[J]. 供水技术, 2007, 1(1):1-3.
- [2] Tian J Y, Ernst M, Cui F, et al. Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters[J]. Water Research, 2013, 47(3):1218-1228.
- [3] Winter J, Uhl W, Bérubé P R. Integrated oxidation membrane filtration process - NOM rejection and membrane fouling[J]. Water Research, 2016, 104:418-424.
- [4] Wang L F, Benjamin M M. A multi-spectral approach to differentiate the effects of adsorbent pretreatments on the characteristics of NOM and membrane fouling[J]. Water Research, 2016, 98:56-63.
- [5] Schäfer A I, Schwicker U, Fischer M M, et al. Microfiltration of colloids and natural organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 171(2):151-172.
- [6] Lin C F, Liu S H, Hao O J, et al. Effect of functional groups of humic substances on UF performance[J]. Water Research, 2001, 35(10):2395-2402.
- [7] 孙丽华, 俞天敏, 田海龙, 等. 典型有机物与超滤膜界面作用及膜污染机制研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):530-536.
- [8] 史慧婷, 杨艳玲, 李星, 等. HA 对超滤膜污染特性的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2010, 26(5):536-540.
- [9] 胡文. 腐殖酸溶液对超滤膜污染的原因研究[J]. 环境科学与管理, 2015(8):84-88.
- [10] 张慧, 于海琴. 水中天然有机物对超滤膜污染研究[J].

- 工业用水与废水, 2007, 38(4):98-101.
- [11] 华耀祖. 超滤技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [12] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(23):1-12.
- [13] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during micro-filtration[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 157(1): 1-12.
- [14] Wang P, Xia D. Purification effects of ultrafiltration membrane on micro polluted water and analysis on fouling mechanism[J]. Environmental Science & Management, 2016(4):86-90.
- [15] Teow Y H. Characterization and performance evaluation of ultrafiltration membrane for humic acid removal[J]. Indian Journal of Science & Technology, 2016, 9(22):1-8.
- [16] Tang C Y, Chong T H, Fane A G, et al. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2011, 164(1):126-143.
- [17] Tian J Y, Ernst M, Cui F, et al. Effect of different cations on UF membrane fouling by NOM fractions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223(5):547-555.
- [18] 王旭东, 王磊, 康雅, 等. 水中环境条件对污水深度超滤过程中膜污染的影响[J]. 水处理技术, 2007, 33(11): 49-52.
- [19] Ma B, Ding Y, Li W, et al. Ultrafiltration membrane fouling induced by humic acid with typical inorganic salts [J]. Chemosphere, 2018, 197:793-802.
- [20] Lin T, Lu Z J, Chen W, et al. Interaction mechanisms of humic acid combined with calcium ions on membrane fouling at different conditions in an ultrafiltration system [J]. Desalination, 2015, 357(9679):26-35.
- [21] Wang H, Ding A, Cheng X X, et al. Influence of calcium ion on membrane fouling during ultrafiltration of natural organic matter[J]. China Water & Wastewater, 2017, 15:41-45.
- [22] Miao R, Wang L, Deng D, et al. Evaluating the effects of sodium and magnesium on the interaction processes of humic acid and ultrafiltration membrane surfaces[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 526:131-137.
- [23] Wang L F, He D Q, Chen W, et al. Probing the roles of Ca^{2+} and Mg^{2+} in humic acids-induced ultrafiltration membrane fouling using an integrated approach[J]. Water Research, 2015, 81(15):325-332.
- [24] 刘紫文, 王磊, 苗瑞, 等. 用微观作用力解析无机离子对HA的膜污染行为影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 531-536.

Characteristics of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane

ZHU Yi-kang¹, XU Qian-qian¹, HUANG Yao-yao¹, ZHU Bing-er¹, DONG Bing-zhi², YU Zhen-xun^{1*}

(1. Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Membrane fouling stands in the way as a bottleneck limiting a diversity of applications using membrane filtration technology, and it has been the research focus in water treatment field. Flat sheet membranes made of RC is used in the experiment of membrane fouling conducted in this research. The removal of natural organic matter and the mechanism of membrane fouling are investigated, including humic acid (HA) adsorption, aggregate deposition and concentration polarization. The effect of the environmental conditions on membrane filtration performance is also studied. The results show that HA can significantly decrease the membrane flux, in which static adsorption and concentration polarization may cause insignificant flux decline compared with that caused by membrane pore narrowing and cake layer formation. In addition, the flux decrease caused by cake layer can be recovered by physical cleaning. However, the flux decrease caused by pore narrowing is irreversible to a certain extent, and the membrane fouling is found to deteriorate with increasing ionic strength.

Key words: natural organic matter; humic acid; ultrafiltration; membrane fouling

(责任编辑 章践立)