

纳滤膜过滤 MBR 出水的污染原因与清洗方法

陈健华, 黄霞*

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 为研究膜-生物反应器(MBR)出水对纳滤膜的污染原因及清洗方法, 使用场发射扫描电镜、傅立叶变换红外光谱仪、原子力显微镜和接触角仪对经 MBR 出水污染的纳滤膜表面污染层进行了检测。结果表明, 纳滤膜表面污染物包括有机物和无机物, 所含元素包括磷、镁等。对经过不同清洗步骤的膜表面进行的检测表明, 柠檬酸清洗可以去除镁和大部分磷, 这些物质主要以无机形态存在于膜面污染物中, 后续 NaOH 清洗可以进一步去除磷, 这部分磷主要来自有机酸、有机磷或蛋白质等膜面污染物。污染使膜表面粗糙度由 79.5 nm 增大至 111.2 nm, 但接触角由 55.6° 变为 62.1°, 表明亲水性变化不大。酸洗后表面粗糙度显著减小至 51.9 nm, 接触角变为 96.0°, 表明有机污染物暴露出来, 膜面呈现疏水性; 再经碱洗后, 膜面粗糙度与亲水性均接近于新膜。这些结果说明, 先酸洗后碱洗的方法可以去除绝大部分的膜面污染物, 进一步推知膜污染初期主要为有机污染, 之后无机物的作用使污染进一步加重。

关键词: 纳滤膜; 膜污染; 清洗方法; 表面分析; 膜-生物反应器

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2481-07

Fouling Reasons and Cleaning Methods of Nanofiltration Membrane Filtrated with the Effluent of Membrane Bioreactor

CHEN Jian-hua, HUANG Xia

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to investigate the fouling reasons and cleaning methods of nanofiltration membrane fouled with the effluent of membrane bioreactor (MBR), FEG-SEM-EDS, FTIR, AFM and contact angle system, were applied to analyze the membrane fouling layer. The results showed that, the foulants included both organic and inorganic substances, which contained phosphorous (P) and magnesium (Mg). After investigations of membrane surfaces through different cleaning steps, it was showed that citric acid cleaning could remove Mg and most of P, which were inorganic; and subsequent sodium hydroxide cleaning could remove the residual P, which probably came from organic acid, organic phosphorous or protein. The roughness increased from 79.5 nm to 111.2 nm with fouling, but the hydrophilicity didn't change obviously according to the contact angle from 55.6° to 62.1°. But after acid cleaning, the roughness decreased to 51.9 nm and the contact angle changed to be 96.0°, which showed the organic foulants were exposed and the surface changed to be hydrophobic. And after subsequent alkali cleaning, the roughness and the hydrophilicity were both close to those of the new membrane. These results concluded that acid cleaning followed by alkali cleaning could remove most of the foulants. It was also suggested that organic matters fouled the membrane in the initial stage, and inorganic matters aggravated the membrane fouling subsequently.

Key words: nanofiltration membrane; membrane fouling; cleaning method; surface analysis; membrane bioreactor

膜-生物反应器(membrane bioreactor, MBR)是近几十年发展起来的一种高效水处理技术,在污水回用领域得到越来越多的应用^[1]。但由于现有 MBR 中通常采用微滤或超滤膜,出水中存在的微量污染物等可能会对回用水的安全性带来一定影响^[2],而对 MBR 出水进行深度处理可进一步提高其安全性,拓宽回用水的应用范围。纳滤膜能够截留分子质量为 200~2 000 的有机物,并且对无机离子也有一定的截留^[3],适合于对 MBR 出水的深度处理。但在应用过程中,纳滤膜污染成为制约其应用的主要问题。

已有的研究表明,影响纳滤膜污染的因素主要包括^[4~10]进水污染物性质、进水溶液条件、膜表面性质和水力条件,并且上述因素对膜污染的贡献相互关联。在减轻膜污染方面已经进行了许多工

作^[11,12],但纳滤膜的污染仍不可避免。因此,化学清洗成为确保膜系统长期运行的一个必要环节。常用的化学清洗剂包括:碱性清洗剂、酸性清洗剂、金属螯合剂、表面活性剂、消毒剂以及酶^[13]。

虽然在纳滤膜污染和清洗方面已经开展了很多研究,但多为可控条件下的配水静态试验,只关注目标污染物和各影响因素对膜通量的影响,而缺乏对污染及清洗过程的动态监测。另外,由于 MBR 出水相比其他研究中的对象属于复杂体系,多种污染物

收稿日期: 2007-09-20; 修订日期: 2007-11-09

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(20721140019)、国家杰出青年科学基金项目(50725827)

作者简介: 陈健华(1979~),男,博士研究生,主要研究方向为膜-生物反应器污水处理, E-mail: cjh02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

并存,因此在污染原因及清洗方法上也需要研究.

为此,本研究以 MBR 出水作为进水的纳滤过滤系统为对象,开展了过滤试验,使用场发射扫描电镜、傅立叶变换红外光谱仪、原子力显微镜和接触角仪对纳滤膜表面的污染物进行了分析,对膜清洗过程中不同清洗剂的作用效果进行了探讨,并进一步对膜污染过程进行了推测.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

试验所使用的柠檬酸、NaOH 和 1,2-丙二醇为分析纯. 试验用水均为超纯水,超纯水机型号为 UPW-10N-A(北京历元电子仪器公司,中国).

1.2 纳滤膜过滤试验

试验装置示意图如图 1 所示. 为了实现长期连续运行,试验装置设置了在线清洗回路. 试验使用 ESNA1 型复合平板纳滤膜(Nitto Denko, Japan),膜面材料为芳香族聚酰胺^[14],膜面积 60 cm².

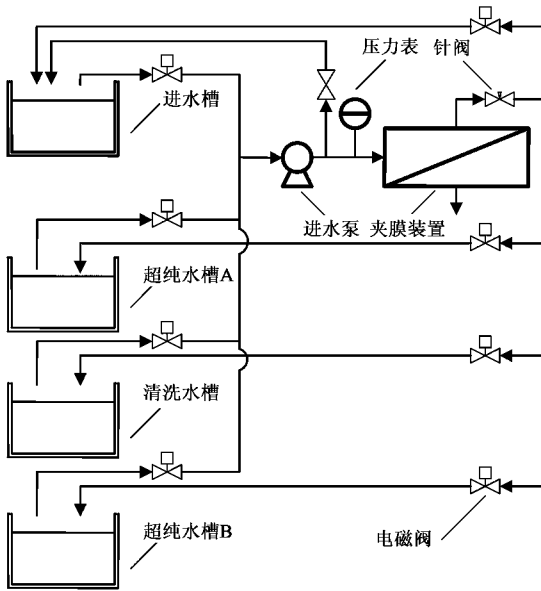


图 1 纳滤过滤系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of nanofiltration system

为排除因纳滤膜被压实而造成的通量损失的影响,在进行膜污染试验前,首先使用超纯水对纳滤膜进行了 14 h 的压实试验,压力为 0.4 MPa.

纳滤膜过滤试验的进水为一浸没式 MBR 的出水,水质条件如表 1 所示. 过滤试验时间为 24 h,压力为 0.4 MPa,膜面流速约为 0.41 m·s⁻¹. 试验过程中,进水温度存在波动,最终膜通量数据均根据式(1)换算为 25℃时的通量(F_{25}):

$$F_{25} = F_t \times 12.92 \times 10^{\left(\frac{1.200 \cdot 59}{273+t} - 5.14035\right)} \quad (1)$$

式中 F_t 为水温 t 时的膜通量.

试验采用了在线清洗的运行模式,2 h 为一循环,每一循环中系统进水依次为 MBR 出水 30 min、超纯水 10 min、清洗剂 10 min 和超纯水 10 min,在线清洗剂为 0.1% NaOH 水溶液.

表 1 纳滤系统进出水水质条件

指标	NF 进水		NF 出水	
	浓度	标准偏差($n=5$)	浓度	标准偏差($n=5$)
COD/mg·L ⁻¹	44	10	9	4
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	0.4	0.2	0.1	0.04
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	55.3	9.0	5.0	0.6
TP/mg·L ⁻¹	12.4	1.6	0.3	0.1
电导率/ μ S·cm ⁻¹	1 195	115	75	37
pH	7.3~7.6	—	6.9~9.3	—

1.3 被污染纳滤膜的清洗试验

过滤试验结束后,剪下四分之一膜片作为样品(图 2 中“ A ”部分);剩余膜片用 2% 柠檬酸溶液清洗,再剪下四分之一(图 2 中“ B ”部分);剩余膜片用 0.1% NaOH 溶液清洗后,再剪下四分之一(图 2 中“ C ”部分);剩余膜片用 1,2-丙二醇浸泡 4 h,取出后用少量超纯水冲洗保存(图 2 中“ D ”部分). 4 部分膜片经冷冻干燥(EYELA FDU-1100, Rikakikai Co., Ltd., Tokyo, Japan) 24 h 后进行表面分析.

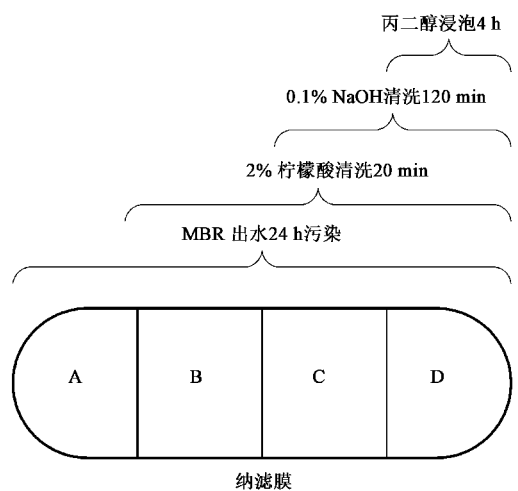


图 2 被污染纳滤膜清洗试验示意

Fig. 2 Schematic diagram of cleaning experiment for fouled nanofiltration membrane

1.4 分析方法

1.4.1 场发射扫描电镜能谱

使用场发射扫描电镜能谱(field emission gun

scanning electron microscopy-energy dispersive spectrum, FEG-SEM-EDS) 测定了样品表层的元素能谱图. 所用仪器型号为: JSM-6301F Scanning Microscope, JEOL (Japan), 激发电压 12 kV, 能谱仪型号为 Oxford 6854 (England).

1.4.2 傅立叶变化红外光谱

使用傅立叶变换红外光谱仪 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 测定了样品表层的红外光谱. 仪器型号为: Magna-IR 560 Spectrometer, Nicolet (USA). 采用衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 模式, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} .

1.4.3 表面粗糙度

膜表面粗糙度会影响进水通过膜面时的流态和流速, 进而影响污染物在膜面的沉积速率, 因此, 使用原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 对污染前后及经过不同清洗过程后的膜样品进行了表面粗糙度测定, 所用仪器型号为: Dimension™ 3100, di Digital Instruments, Veeco Metrology Group (USA), 采用轻敲模式, 探测膜面积为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 每个样品均进行 2 次平行检测.

1.4.4 接触角

膜面亲疏水性会影响进水中不同污染物与膜表面的相互作用, 而接触角是反映材料表面亲疏水性的指标之一, 为此, 考察了膜污染前后及经过不同的清洗过程后, 膜表面接触角的变化. 所用仪器型号为: Contact angle system OCA20, Dataphysics (Germany). 每个样品均进行 4 次平行检测.

2 结果与讨论

2.1 纯水压实试验结果

新纳滤膜经超纯水压实的通量变化如图 3 所示. 从中可知, 经过压实, 新膜的纯水通量由 44.1

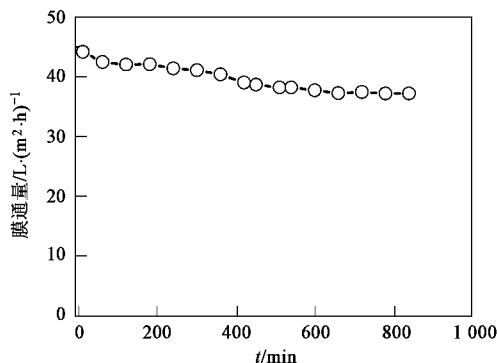


图 3 纳滤膜纯水压实试验中膜通量的变化

Fig.3 Change of flux in precompaction of nanofiltration membrane with pure water

$\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 下降并稳定在 $37.2 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 下降了 15.6%. 后续试验均是在这一状态的基础上进行的.

2.2 MBR 出水对纳滤膜的污染

在纯水压实的基础上, 在前述的运行模式下使用 MBR 出水进行过滤试验, 膜通量衰减如图 4 所示. 从中可知, 使用 MBR 出水后纳滤膜的起始通量为 $25.3 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 大大低于新膜在压实稳定后的清水通量, 这主要是由于 MBR 出水中含有污染物所致 (表 1). 24 h 后膜通量下降至 $23.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 下降了 7.5%, 此时将膜取出进行表面污染物分析.

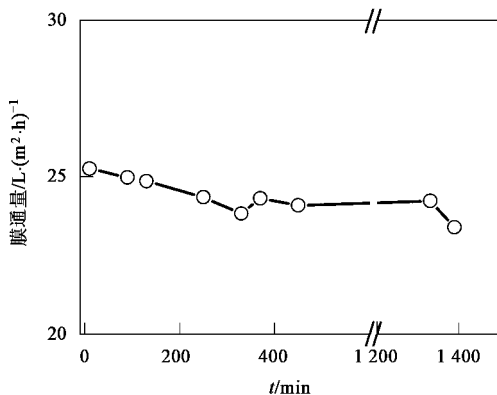


图 4 纳滤膜过滤试验中膜通量的变化

Fig.4 Change of flux in filtration experiment of nanofiltration membrane

2.3 纳滤系统进出水水质

纳滤系统进出水水质如表 1 所示. 从中可知, 经过纳滤膜过滤, 进水中的 COD、 NO_3^- -N、TP 均被显著去除, 去除率分别为 79.5%、91.0%、97.6%; 出水电导率也显著降低, 表明膜对离子的截留率很高; 另外 NH_4^+ -N 也有一定去除.

2.4 纳滤膜表面污染物分析

测定了污染膜及新膜表层的场发射扫描电镜能谱和傅立叶变换红外光谱, 分别如图 5(a)、5(e) 和图 6(a)、6(e) 所示.

场发射扫描电镜能够检测原子序数高于氧的元素能谱. 由于所使用的纳滤膜表层材料为芳香族聚酰胺, 膜面主要元素为碳、氧、氮和氢, 因此所检测到的元素即可能是膜面污染物中含有的元素. 对比图 5(a) 和 5(e) 可知, 经 24 h 过滤后, 纳滤膜表层磷、镁元素含量增加, 表明造成纳滤膜污染的物质可能含有这几种元素. 同时, 结合酸洗后膜表面能谱 [图 5(b)] 可知, 硅和硫也可能是膜面污染物的组成元素, 但可能由于膜面污染物总量较少, 或者由于取样位置差异带来的误差, 这 2 种元素在膜面污染物中的贡献还需进一步确认. 另外, 新膜表面钠元素含

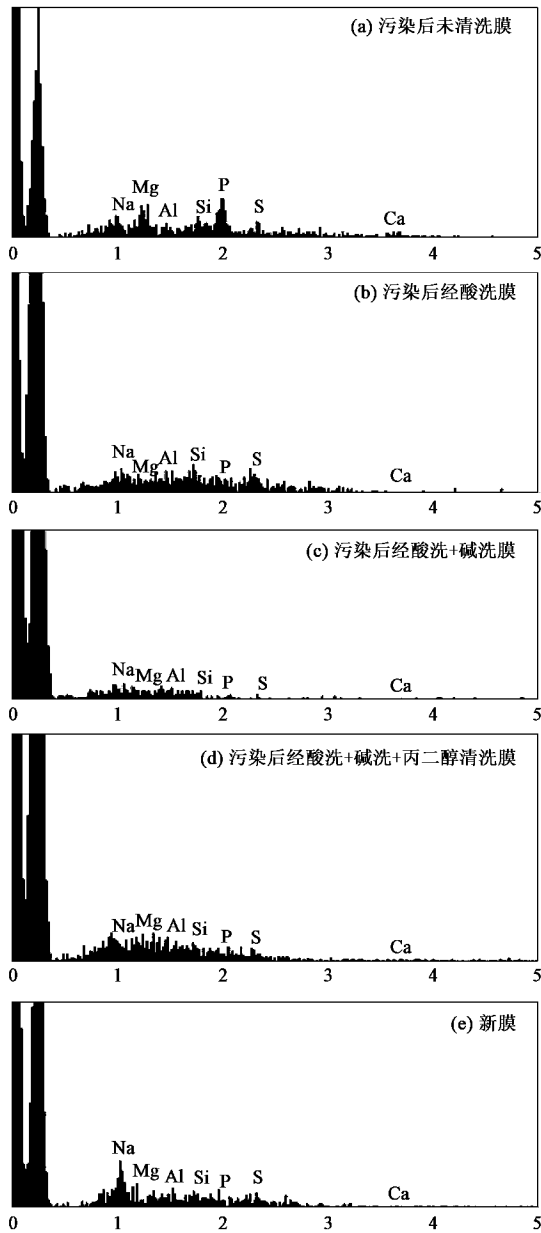


图5 不同阶段纳滤膜表面场发射扫描电镜能谱图

Fig.5 FE-SEM-EDS spectrum of nanofiltration membrane surfaces in different steps

量较高,这可能是由于使用亚硫酸氢钠溶液保存纳滤膜,导致新膜表面钠离子有较多吸附。

从污染前后傅立叶变换红外光谱的结果可知,未经污染的新膜表层呈现典型的聚酰胺特征吸收谱带[图 5(e)]^[15]。经 24 h 过滤后可以发现[图 5(a)],各波数处的吸收均变弱,这可能是由于纳滤膜表层被污染物所覆盖,遮蔽或干扰了聚酰胺的红外吸收。进一步比较可知,在波数高于 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的区域中,在波数 $2\ 850 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处,污染膜均有新膜所不具有的吸收峰,分别对应有机酸和有机酸/氨基酸^[16,17]表明这些有机物可能是造成纳滤膜污染的物质。另外,在波数低于 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的区域,虽然污染膜表层与新膜表层的吸收峰有较大不同,但由于膜材料聚酰胺的吸收峰较强,污染层的吸收峰与之交错重叠,还需要进一步的试验和分析才能确定一些特征吸收。

从上述分析可知,造成纳滤膜污染的物质包括有机物和无机物,这些物质含有磷、镁元素,其中有机污染物可能是 MBR 出水中含有的有机酸、有机磷和蛋白质。

2.5 清洗过程中纳滤膜表面污染物的变化

按照前述试验方法,分别测定了污染膜、经 2% 柠檬酸清洗后的膜、经 2% 柠檬酸 + 0.1% NaOH 清洗后的膜、经 2% 柠檬酸 + 0.1% NaOH + 1,2-丙二醇清洗后的膜和新膜表层的场发射电镜扫描能谱和傅立叶变换红外光谱,分别如图 5 和图 6 所示。

经过柠檬酸清洗后,从图 5(b)可知,纳滤膜表面的磷、镁元素含量大大减少,表明含有这 2 种元素的污染物可以通过酸洗被大量去除。

一般来说,酸性清洗剂对无机污染物的去除效果较好^[3],而 MBR 出水总磷中包括无机磷和有机磷,从表 1 可知,所使用的纳滤膜对总磷的平均截留率可达 97.6%,其他研究也显示,纳滤膜对磷酸盐具有良好的截留效果^[18,19],所以其中的无机磷成分会由于浓差极化的作用而在膜面积累,通过酸洗去除掉的主要是这部分无机磷污染物。

Li 等研究表明^[10],镁离子可以与水中腐殖酸生成络合物,从而削弱腐殖酸分子所带负电荷,进而减小已附着在膜面的腐殖酸分子与溶液中腐殖酸分子间的静电斥力,加速膜污染;另外,镁离子络合物的形成也使腐殖酸分子中荷负电官能团间的静电斥力减小,使其分子蜷曲,从而使形成的污染层更加致密。而本研究中所使用的柠檬酸溶液, pH 在 2.0 ~ 2.5 之间,可以将镁离子从络合物中置换出来。镁离子很可能是这样被去除的。同时,因为在过滤过程中采用 NaOH 在线清洗的运行模式,所以也不排除镁元素以氢氧化物沉淀附着在膜表面,并被酸洗去除的可能。

从图 5(b)可知,经过柠檬酸清洗后,膜表层红外吸收光谱吸收峰增多且更尖锐,说明酸洗去除掉部分膜表面附着的污染物,使污染层变薄,但在波数高于 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域内的几个主要的吸收峰仍然存在,说明酸性清洗剂不能有效去除膜表面几种主要的有机污染物。再结合图 5(b)可知,残留磷元素可

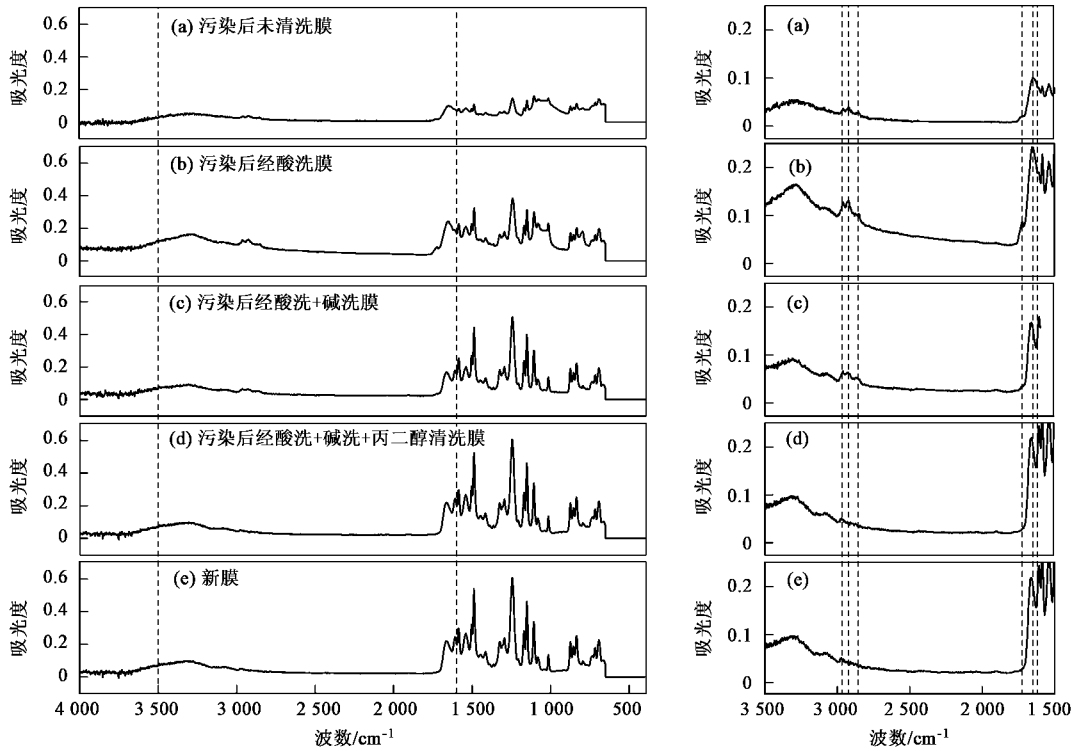


图 6 不同阶段纳滤膜表面傅立叶变换红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of nanofiltration membrane surfaces in different steps

能来自这几种有机污染物。

经过酸洗加碱洗后,从图 5(c)可知,纳滤膜表面的磷元素进一步减少。从图 6(c)可知,经过酸洗加碱洗后,纳滤膜表面的红外吸收光谱与新膜已比较接近,表明碱洗基本去除了膜表面的污染层,使膜表面重新暴露出来。波数 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰显著减小,表明有机酸或蛋白质类污染物被碱性清洗剂有效去除;波数 $2\ 850\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰有所减小,但较之新膜仍有较大吸收,表明仍有部分有机物残留。

1,2-丙二醇是一种常用的有机溶剂,也被用作抗冻剂、润滑剂等,具有较好的渗透能力^[20]。在实际运行过程中,污染膜经过酸碱清洗后,通量仍不能很好恢复,但使用 1,2-丙二醇浸泡并经过压实后,膜通量又明显恢复,故在此处研究其对污染物去除的作用(限于篇幅,相关通量数据未列出)。经过酸洗加碱洗再经过 1,2-丙二醇的浸泡后,从图 5(d)可知,场发射扫描电镜能谱没有发生明显的变化,表明丙二醇对前述几种元素基本不具备去除能力。结合图 6(d)的结果可知,经过丙二醇浸泡后,膜表面的红外光谱吸收峰比酸碱洗后更加尖锐,与新膜相似,但丙二醇对于膜污染清洗的贡献仍需进一步的研究。

2.6 膜表面粗糙度的变化

使用原子力显微镜,测得各阶段膜表面的粗糙度,如图 7 所示。从中可知,新膜表面粗糙度(R_a)平均为 $79.5\ \text{nm}$,但不均匀性较大,可能是未经压实表面疏密程度不均所致。经过 24 h MBR 出水过滤后,膜表面粗糙度显著增大,平均为 $111.2\ \text{nm}$,这表明污染物使膜表面变得更加粗糙。因为污染物在膜表面的沉积随膜面流速的减小而增强^[21,22],污染膜表面粗糙度的增大意味着膜表面污染物的存在会进一步减小膜面流速从而加剧膜污染。

经过酸洗后,膜面粗糙度降低至 $51.9\ \text{nm}$ 。从 2.4 的分析可知,酸洗可能去除了交联或附着在有机污染物上的镁离子,并去除掉相当数量的磷元素,这部分磷元素很可能以无机磷酸盐的形式存在,但酸洗对有机污染物的去除效果不佳。膜面粗糙度的降低表明,酸性清洗剂所去除掉的含有无机污染物的污染层较疏松,但新暴露出来的有机污染层较致密,而这部分有机污染层很可能是在膜污染初期形成的。

再经过碱洗后,膜面粗糙度升至 $79.8\ \text{nm}$,与新膜 $79.5\ \text{nm}$ 接近,表明碱洗进一步去除了膜表面的有机污染层,使膜表面重新暴露出来,这与 2.4 的结论一致。而丙二醇浸泡对膜面粗糙度的改变并不明显。

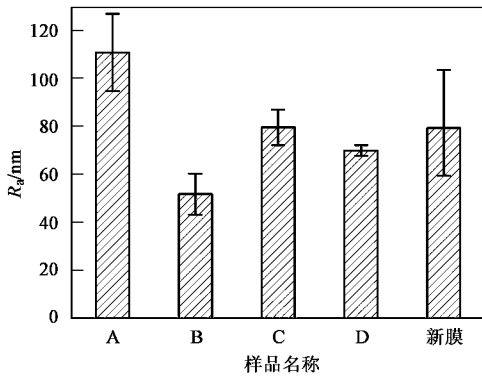


图7 不同阶段纳滤膜表面粗糙度(R_a)

Fig.7 Roughness (R_a) of nanofiltration membrane surface in different steps

2.7 膜表面亲疏水性的变化

使用接触角仪,测得各阶段膜表面的接触角,如图8所示。从中可知,新膜表面的接触角平均值为 55.6° ,表明膜表面亲水性较好。过滤 MBR 出水 24 h 后,膜表面接触角变为 62.1° ,亲水性略有降低,但经过酸洗后,膜表面接触角增大至 96.0° ,膜表面呈疏水性。结合 2.4 的分析,可以进一步证明酸洗确实使膜表面的有机污染层暴露出来,这些有机大分子具有一定的疏水性。再经过碱洗后,膜表面接触角降至 49.0° ,与新膜接近,进一步表明碱洗可以去除有机污染层,使膜表面重新暴露出来。丙二醇浸泡后,膜表面接触角没有显著变化,表明其对膜表面亲疏水性的影响较小。

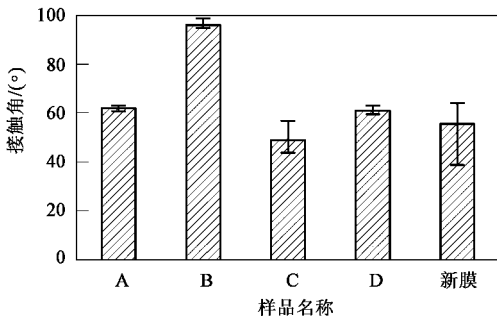


图8 不同阶段纳滤膜表面接触角

Fig.8 Contact angle of nanofiltration membrane surface in different steps

3 结论

(1)对以 MBR 出水作为进水的纳滤过滤系统来说,造成纳滤膜污染的物质包括有机物和无机物,其中有机物可能是有机酸、有机磷和蛋白质,部分磷元素来自这些物质;而无机物含有的元素包括磷和

镁,膜表面被污染后,粗糙度增大,亲水性没有发生明显变化。

(2)采用不同的清洗剂对污染纳滤膜的清洗试验表明:①酸洗可以去除镁元素,它可能是以离子的形式与有机污染物交联存在的,酸洗还可以去除大部分磷元素,这部分磷元素可能以无机态存在,酸洗使膜表面的污染层变薄,膜表面粗糙度变小,由亲水性变为疏水性,使有机物更充分地暴露出来;②随后的碱洗可进一步去除剩余的磷元素,这部分磷元素可能来自有机污染物;由于膜面有机物污染物的去除,使膜表面重新暴露出来,膜表面粗糙度与亲水性接近新膜;③随后的丙二醇清洗可能进一步去除剩余的有机污染物,但具体作用还需进一步研究。

(3)对膜污染过程进行推测,首先是偏疏水性的有机物在膜表面的吸附;之后无机污染物逐渐发挥作用;污染层的发展增大了膜表面的粗糙度,从而进一步加快膜污染的发展。

参考文献:

- [1] Melin T, Jefferson B, Bixio D, *et al.* Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse [J]. *Desalination*, 2006, **187**(1-3): 271-282.
- [2] Falconer I R, Chapman H F, Moore M R, *et al.* Endocrine-disrupting compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse [J]. *Environmental Toxicology*, 2006, **21**(2): 181-191.
- [3] 王晓琳,王宁. 反渗透和纳滤技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 28-30,148-163.
- [4] Hong S K, Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (nom) fouling of nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, **132**(2): 159-181.
- [5] Ahn K H, Cha H Y, Yeom I T, *et al.* Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance [J]. *Desalination*, 1998, **119**(1-3): 169-176.
- [6] Lee S, Ang W S, Elimelech M. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: Implications for water reuse [J]. *Desalination*, 2006, **187**(1-3): 313-321.
- [7] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-effects of solution composition and hydrodynamic conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **290**(1-2): 86-94.
- [8] Li Q L, Xu Z H, Pinnau I. 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*, 2007, **290**(1-2): 173-181.
- [9] 朱安娜,祝万鹏,张玉春. 纳滤过程的污染问题及纳滤膜性能的影响因素 [J]. *膜科学与技术*, 2003, **23**(1): 43-49.
- [10] Li Q L, Elimelech M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms [J].

- Environmental Science & Technology, 2004, **38**(17):4683-4693.
- [11] Van der Bruggen B, Vandecasteele C, Van Gestel T, *et al.* A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production [J]. Environmental Progress, 2003, **22**(1):46-56.
- [12] Van der Bruggen B, Segers D, Vandecasteele C, *et al.* How a microfiltration pretreatment affects the performance in nanofiltration [J]. Separation Science and Technology, 2004, **39**(7):1443-1459.
- [13] Trägårdh G. Membrane cleaning [J]. Desalination, 1989, **71**(3):325-335.
- [14] Petersen R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1993, **83**:81-150.
- [15] Tang C Y Y, Kwon Y N, Leckie J O. Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes: a comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements [J]. Journal of Membrane Science, 2007, **287**(1):146-156.
- [16] 钟海庆. 红外光谱法入门 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 1-7, 118-132, 190.
- [17] 张叔良, 易大年, 吴天明. 红外光谱分析与新技术 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993. 116-119.
- [18] Ballet G T, Hafiane A, Dhabbi M. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2007, **290**(1-2):164-172.
- [19] van Voorthuizen E M, Zwijnenburg A, Wessling M. Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system [J]. Water Research, 2005, **39**(15):3657-3667.
- [20] 马世昌. 化学物质辞典 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999. 196.
- [21] 黄霞, 桂萍, 范晓军, 等. 膜生物反应器废水处理工艺的研究进展 [J]. 环境科学研究, 1998, **11**(1):40-44.
- [22] Gui P, Huang X, Chen Y, *et al.* Effect of operational parameters on sludge accumulation on membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor [J]. Desalination, 2003, **151**(2):185-194.