DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201611048

海藻酸不同存在状态对纳滤膜硅酸盐结垢影响

李珍贤,王 磊,王佳璇,张 一,职 瑞,许长青

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安710055)

摘 要:为探索硅酸盐结垢过程中,多糖类有机物海藻酸(AA)在纳滤过程中的不同存在状态,即在溶液中与饱和硅酸盐共存、在膜面生成有机污染层,对聚酰胺复合纳滤膜硅酸盐结垢的影响.由过滤实验研究硅酸盐结垢过程中膜通量衰减趋势;结合扫描电子显微镜及原子力显微镜,分析膜表面污染层结构;通过 Zeta 电位研究静电排斥作用的影响;利用原子力显微镜结合二氧化硅胶体探针分析不同结垢阶段的黏附力特点.结果表明:硅酸盐结垢污染程度为:新膜>AA 与硅酸盐共存时(新膜)>AA 污染膜.对比新膜的硅酸盐结垢,AA 与硅酸盐共存时,可以较弱程度地减轻硅酸盐结垢;然而当 AA 污染层在膜面形成后, 硅酸盐结垢程度显著降低.上述结果表明,AA 的不同存在状态对硅酸盐结垢的影响差异很大.

关键词:海藻酸;硅酸盐;聚酰胺复合纳滤膜;原子力显微镜;黏附力

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2018)02-0059-06

Effect of the different existent states of alginic acid on silicate scaling of nanofiltration membrane

LI Zhenxian, WANG Lei, WANG Jiaxuan, ZHANG Yi, ZHI Rui, XU Changqing

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

Abstract: This paper aimed to investigate the effects of the different existent forms of alginic acid (AA), a polysaccharide organic matter, on the silicate scalings of polyamide composite nanofiltration membranes. Different existent forms of AA in nanofiltration process coexist with saturated silicate in the feedwater, and hence generate organic fouling layers on the membrane surface. The trend of membrane flux decline during silicate scaling was studied by filtration experiments and the structures of the fouling layers on membrane surface were analyzed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The effect of electrostatic repulsion was investigated through zeta potential. Atomic force microscope combined with silica colloidal probe were used to analyze the characteristics of the adhesion forces during different scaling stages. The results showed that the degree of silicate scaling decreased in the order of virgin membrane > coexistence of AA and silicate (virgin membrane) > AA-fouled membrane. Compared with the silicate scaling of the virgin membrane, AA could weaken the silicate scaling when AA coexisted with silicate. However, when the AA fouling layer had formed on the membrane surface, the degree of silicate scaling was significantly reduced. The above results indicated that the effects on silicate scalings brought by different existent forms of AA vary greatly.

Keywords: alginic acid; silicate; polyamide composite nanofiltration membrane; atomic force microscope; adhesion force

纳滤(NF)膜表面通常荷电,电荷作用和筛分作 用^[1]是决定溶质截留的主要机制.NF 膜被广泛应用 于饮用水深度处理、海水淡化及废水处理^[2-4]等领 域中.引起 NF 膜污染的主要污染物有难溶和微溶性 无机盐、有机污染物、微生物及其代谢产物和胶体污 染物^[5-7].由于膜污染造成的水通量下降及膜寿命的 缩短^[8-9],降低了其经济效益.

纳滤过程中,有机污染通常先于无机污染形

- 王 磊(1971—),男,教授,博士生导师
- 通信作者:王 磊,wl0178@126.com

成^[10-11].Liu 等^[12]研究正渗透膜表面吸附的不同有 机污染物对随后硫酸钙结垢的影响时发现,与新膜 相比,膜表面吸附牛血清蛋白后,会明显阻碍随后硫 酸钙结垢的生成;然而当膜表面吸附腐殖酸和海藻 酸(AA)后,硫酸钙结垢的生成被显著加剧.据此推 测 NF 膜表面特性很可能被其表面吸附的有机污染 物改变^[13-14],进而影响随后 NF 膜表面的无机结垢. 此外,当水体中存在多种污染物时,相比单一污染物 的膜污染,有机与无机污染物共存对 NF 膜的污 染^[15-16]更为显著.Higgin 等^[17]研究 RO 膜的硅酸盐 结垢发现,AA 与硅酸盐在溶液中共存时,与硅酸盐 共存的 AA 会降低 RO 膜的硅酸盐结垢程度.

多糖类有机物广泛存在于水体中,是胞外聚合

收稿日期:2016-11-10

基金项目:陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01);

陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-01) 作者简介: 李珍贤(1991--),女,硕士研究生;

物的主要成分之一.本文选用典型多糖类有机物研究纳滤过程中 AA 的不同存在状态对聚酰胺复合纳滤膜硅酸盐结垢的影响.以新膜的硅酸盐结垢行为作对比,考察 AA 与硅酸盐在溶液中共存时以及 NF 膜表面生成 AA 污染层时对随后硅酸盐结垢的影响.采用原子力显微镜及 Zeta 电位等手段揭示 AA 影响硅酸盐结垢的特点和机理,从而为防治 NF 膜 硅酸盐结垢提供更完善的理论依据.

1 实 验

1.1 实验材料

制膜试剂:N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析 纯,天津市福晨化学试剂厂);聚乙二醇辛基苯 (TritonX-100,分析纯,国药化学试剂有限公司);聚 乙二醇(PEG600,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);丙烯酸(分析纯,天津市福晨化学试剂 厂);聚乙烯吡咯烷酮(PVP k.30,分析纯,上海蓝季 科技发展有限公司);聚砜(PSF, E6010,德国 BASF);无水哌嗪(PIP,分析纯, aladdin);三乙胺 (TEA,分析纯, aladdin);均苯三甲酰氯(TMC,98%, Sigma-Aldrich);正己烷(分析纯,广东光华科技股 份有限公司).

污染物试剂:偏硅酸钠五水合物(Na₂SiO₃·5H₂O, 95%,国药化学试剂有限公司);海藻酸(AA,Sigma-Aldrich,St. Louis,Mo),其分子结构式如图1所 示^[18].氯化钠(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公 司);硫酸镁及硫酸钠(分析纯,天津市天力化学试 剂有限公司).





1.2 聚酰胺复合纳滤膜制备

1.2.1 聚砜超滤膜制备

采用溶液相转化法制备聚砜超滤膜.将 TritonX-100、PEG600、丙烯酸、PVP k.30、PSF 按照 一定比例溶于溶剂 DMAc 中,在60℃下恒温恒速搅 拌16 h,然后在恒温烘箱(DZ-2BC,天津市泰斯特仪 器有限公司)中60℃下静置脱泡,得到均质的铸膜 液.在室温下,采用无纺布作为支撑层,将铸膜液均 匀涂覆在无纺布上,随后立即浸入恒温凝胶浴中进 行分相,然后将分相完成后的膜用去离子水反复冲 洗,最后将聚砜超滤膜常温保存在去离子水中.

1.2.2 聚酰胺复合纳滤膜制备

采用界面聚合法制备聚酰胺复合纳滤膜.室温 下,将 PIP 溶于去离子水中配制成水溶液,将 TMC 溶于正己烷中配制成有机溶液.先将聚砜超滤膜浸 泡在水溶液中一定时间,用橡胶辊筒除去膜表面多 余溶液与气泡,然后再浸入有机溶液中反应一段时 间,随后置于烘箱中恒温热处理一段时间,即得到聚 酰胺复合纳滤膜,将其存储于去离子水中备用.

聚酰胺复合纳滤膜基本性能如下:室温、压力为 0.6 MPa条件下,其纯水渗透通量为(35±5) L/(m²・h), 硫酸镁(2 g/L)截留率大于 92%;平均粗糙度为 7.71 nm,用接触角仪(SL200B,科诺,美国)测定膜表 面接触角为(53±2)°,截留分子质量为(350±50) u.

1.3 膜污染过滤实验

按照表 1 所示组成配制各类污染液.制备 AA(2 g/L)标准储备液.先将 2 g 的 AA 溶解在 1 L 的去离子水中,再用 0.45 μm 微滤膜(密理博,比勒 利卡,MA)过滤得到储备液,置于 4 ℃的冰箱中进行 保存.用 1 mol/L 的盐酸及氢氧化钠溶液调节所有 原液的 pH 至 7.5±0.1.在测试压力 0.6 MPa、室温下 进行实验.采用小型错流平板纳滤实验装置进行膜 污染过滤实验,装置见图 2.

表1 原液的化学组分

Tab.1 Chemical composition of the feed solutions

类别	氯化钠/	有机物/	氯化镁/	偏硅酸钠/	
	$(\text{ mmol } \boldsymbol{\cdot} \text$				рН
基线溶液	80	0	10	0	7.5
AA 溶液	80	100	10	0	7.5
AA 与硅酸盐 共存溶液	80	10	10	3.5	7.5
硅酸盐溶液	80	0	10	3.5	7.5

过滤实验分为3组:(a)新膜硅酸盐结垢实验; (b)AA 与硅酸盐共存时(新膜)结垢实验;(c)AA 污染膜硅酸盐结垢实验.

NF 膜硅酸盐结垢实验具体步骤如下:1)利用 去离子水预压膜1h,直至通量达到稳定状态.2)换 用基线溶液继续平衡膜2h,待通量稳定后,记录下 初始膜通量 J₀(实验(a)和(b)).3)进行不同条件下 的硅酸盐结垢实验.实验(a)组和(b)组,分别利用 硅酸盐溶液和AA与硅酸盐共存溶液进行结垢实验 48h;实验(c)组中,首先利用AA溶液对NF 膜进行 有机污染24h,在膜面生成有机污染层后,记录下实 验(c)的初始膜通量 J₀.再利用硅酸盐溶液对AA 污 染膜进行硅酸盐结垢试验48h.实验结束后,将过滤 污染后的膜直接取出,裁剪成两块,一块利用原子力 显微镜(AFM, Multimode 8.0,布鲁克,德国)测试污 染膜表面微观形貌,另一块晾干后采用扫描电子显 微镜(SEM, JSM-6510LV,日本 JEOL)观察膜污染 层结构.



Fig.2 Schematic diagram of cross flow nanofiltration test device

1.4 污染液及膜的 Zeta 电位实验

利用 Zeta 电位仪(ZS90Zeta,马尔文,英国)分 别测定硅酸盐溶液及 AA 与硅酸盐共存溶液的 Zeta 电位.利用固体表面 Zeta 电位仪(SurPass,安东帕, 奥地利)测定新膜和 AA 污染膜在相应溶液中的 Zeta 电位.

1.5 黏附力实验

采用物理黏附法制备二氧化硅(SiO₂)胶体探 针^[19].在光学显微镜(奥林巴斯,TH4-200,日本)下, 利用微操作器在SiN无针尖探针(NP-010,布鲁克, 德国)微悬臂自由端黏附少量环氧树脂胶,接着黏附 一个直径5 μm的SiO₂微球.将制备好的SiO₂胶体探 针静置固化备用.SiO₂胶体探针的SEM 图见图 3.

Mi 等^[20]利用 SiO₂胶体探针测定正渗透膜面的 硅酸盐结垢界面作用力.利用 AFM 联合 SiO₂胶体探 针测定硅酸盐结垢过程中的作用力.采用新膜和 AA 污染膜结合相应的结垢溶液测定膜-SiO₂胶体探针 及硅酸凝胶-膜之间的黏附力,获得 NF 膜面硅酸盐 结垢过程中的作用力特点.在液相接触模式下测定 作用力,为减小实验误差,在膜表面选取6个不同的 局域点,每个点进行10次重复测定,然后计算平均 值进行分析.



图 3 SiO₂胶体探针扫描电镜图 Fig.3 SEM image of SiO₂ colloidal probe

1.6 其他分析方法

采用接触角仪测定膜表面接触角;用 SEM 检测 结垢实验完成后所得膜面的污染层结构;采用 AFM 扫描膜表面的微观形貌,并且进行粗糙度的测量.

2 结果与讨论

2.1 AA 不同存在状态对膜通量的影响

图 4 为不同条件下硅酸盐结垢的膜通量衰减曲线.不同条件下膜通量按照初始膜通量标准化(*J*/*J*₀)处理.



图 4 不同条件下膜的硅酸盐结垢通量衰减曲线

Fig.4 Normalized flux decline curves obtained during silicate scaling on membranes of different conditions

由图 4 可以看出,新膜、AA 与硅酸盐共存时 (新膜)及 AA 污染膜的硅酸盐结垢通量衰减率依次 为 42%、35% 和 26%,故通量衰减率为:新膜>AA 与 硅酸盐共存时(新膜)>AA 污染膜.在 NF 膜污染初 期,新膜硅酸盐结垢的通量衰减程度和速度稍强于 AA 与硅酸盐共存时(新膜);在过滤实验中后期,两 者的污染特点非常近似.由于这两组新膜硅酸盐结 垢实验,除 AA 与硅酸盐共存溶液中含有 AA 外,其 他实验条件如温度、测试压力、pH 及离子强度均一 致,且 Mavredaki 等^[21]研究发现聚羧酸盐能促进硅 酸盐结垢的溶解,而 AA 具有多个解离羧基官能团 (一COO⁻),当 AA 与饱和硅酸盐在溶液中共存时, 很可能与无定形的硅酸盐发生反应,可以一定程度 上稳定溶液中的无定形硅酸盐,进而延缓硅酸盐结 垢进程.当膜表面预先生成 AA 有机污染层之后,新 膜硅酸盐结垢的通量衰减程度和速度明显大于 AA 污染膜,故 NF 膜表面预先生成的 AA 有机污染层, 减缓了后续的硅酸盐结垢污染.说明污染层强化的 浓差极化作用并未显著促进 AA 污染膜面的硅酸盐 结垢.

2.2 污染膜表面研究

2.2.1 结垢层结构分析

用 SEM 测试不同条件下膜表面硅酸盐结垢层 特征.膜过滤过程中的结垢机理为非均相结晶和均 相结晶^[22].图 5(a)中,新膜表面发生非均相结晶,生 成一层较厚的结垢层,膜表面几乎被污染物完全覆 盖;在结垢层上还附着密集的颗粒状硅酸盐结垢,由 结垢机理推测颗粒状结垢是由均相结晶产生的;图 5(b)中,AA 与硅酸盐共存时新膜表面散落着少量 尺寸较大的硅酸盐结垢;由图 5(c)可知,AA 污染膜 表面形成致密均匀的 AA 有机污染层,且伴随一些 尺寸很小的硅酸盐垢体.综合可知,AA 不同存在状 态对硅酸盐结垢的影响显著不同.与膜通量衰减曲 线(图 4)相比,新膜的通量衰减最为严重,其 SEM 图的表面垢体最多且尺寸最大.AA 污染膜的通量衰 减最轻,结合 SEM 图可知,AA 在膜表面形成一层致 密污染层,基本完全覆盖了膜表面,如果按照污染层 强化的浓差极化作用分析,在后续进行硅酸盐污染 时,AA污染膜表面本应生成大量硅酸盐结垢,但由 图可知,膜面并没有形成大量硅酸盐结垢,有可能是 AA污染层阻碍了溶解性硅酸盐在AA污染膜面的 积累,减轻了硅酸盐结垢程度.

2.2.2 微观形貌分析

利用 AFM 测试膜表面结垢的微观形貌, 扫描范 围为5 μm×5 μm.由图 6(a)可以看出,污染层呈密集 的竹笋状结构,据此推测,新膜表面的硅酸盐结垢致 密.由图6(b)可知,图中峰高低略有差异,据此推测 AA 与硅酸盐共存时新膜面生成的污染层较为致密. 在图 6(c) 中, AA 污染膜的表面结垢层非常不均匀, 可以清晰看出峰的高度在两个区间,且两个区间的峰 高度差异较大.靠近膜面.较低的峰数量多.密度大. 且相互之间差异较小:较高的峰数量较少,分布不均 匀.结合相应的实验条件,推测较低的峰为 AA 污染 层,散落的较高的峰为硅酸盐结垢.3种条件下膜表面 平均粗糙度分别为:新膜(图 5(a))19.6 nm, AA 与硅 酸盐共存时(新膜)(图5(b))13.6 nm, AA 污染膜(图 5(c))9.9 nm.粗糙度大小为:新膜>AA 与硅酸盐共存 时(新膜)>AA 污染膜.将 SEM 图、AFM 形貌图以及 膜通量衰减情况结合起来可以发现.3种实验的分析 结果是吻合的,即结垢层越厚,越致密,结垢越严重, 则硅酸盐结垢实验中膜通量衰减越大.



(a) 新膜





图 5 不同条件下膜的硅酸盐结垢扫描电镜图





图 6 不同条件下膜的硅酸盐结垢的原子力表面形貌图

Fig.6 AFM images of membrane surface morphology of silicate scaling of different conditions

2.3 污染液及膜的 Zeta 电位

分析污染液 Zeta 电位.由表 2 可知,硅酸盐溶液 及 AA 与硅酸盐共存溶液的 Zeta 电位分别为-17.3 和-15.66 mV,则硅酸盐溶液中有 AA 共存时,溶液 Zeta 电位降低,说明 AA 在溶液中确实与溶解性硅酸盐发生了作用,与过滤实验分析的原因相吻合.

表 2 污染物和膜的 Zeta 电位

Tab.2 Zeta potentials of foulants and membranes

膜/污染液	Zeta 电位/mV
硅酸盐溶液	-17.30
AA 与硅酸盐共存溶液	-15.66
新膜	-9.24
AA 污染膜	-17.36

不同条件下膜表面 Zeta 电位.新膜及 AA 污染 膜的 Zeta 电位分别为-9.24 和-17.36 mV.则新膜及 AA 污染膜与溶液中溶解性硅酸盐的静电排斥作用 力大小为:新膜<AA 污染膜,与膜通量衰减趋势相 吻合,故推测静电作用可能是新膜结垢与 AA 污染 膜硅酸盐结垢过程中的主导作用.所以需要进一步 进行微观作用力的测定.

2.4 黏附力结果分析

由于分子间相互作用力比较复杂,存在范德华 力、静电力、氢键力等^[23].由 Costa 等^[24]的研究发 现,可以用黏附力综合表征范德华力、静电力、氢键 力等复杂作用力的合力.探针与样品表面之间的黏 附力计算公式为

$F=2\pi RW(\infty).$

式中:F为微球与膜表面之间黏附力,N;R为微球半径,m;W(∞)指将一无限接近于平面的微球移走时 每单位面积需要的能量,J/m².黏附力可以理解为污 染物脱离膜表面或污染层所需要的能量.由公式可 知,所测定的黏附力与 SiO₂胶体颗粒的半径成正比 关系.为避免因探针尺寸差异所导致的黏附力差异, 将所测定的黏附力标准化为(F/R).

本实验研究了不同条件下的膜-SiO₂胶体探针 及硅酸凝胶-膜之间的黏附力.SiO₂探针在测试溶液 中表面含有羟基官能团(-OH),硅酸盐在溶液中也 含有-OH,故用 SiO₂代替硅酸盐作为黏附力测定溶 液中的硅酸盐污染物^[20].由图 7(a)可知,新膜、AA 与硅酸盐共存时(新膜)及 AA 污染膜与 SiO₂胶体探 针之间黏附力分别为 0.65、1.16、0.28 mN/m.由 图 7(b)可知,新膜、AA 与硅酸盐共存时(新膜)及 AA 污染膜的硅酸凝胶-膜之间的黏附力分别为 0.90、0.59、0.37 mN/m.

结合图 7(a)、(b)可知,1)AA 与硅酸盐共存时 (新膜)不同结垢阶段的黏附力为:膜-SiO₂胶体探 针>硅酸凝胶-膜.2)对于 AA 污染膜,硅酸凝胶-AA 污染膜>AA 污染膜-SiO₂胶体探针.对比 AA 与硅酸 盐共存时(新膜)与 AA 污染膜的作用力,可以得出 膜-SiO₂胶体探针及硅酸凝胶-膜两系列作用力均 为:AA 与硅酸盐共存时(新膜)>AA 污染膜,与 SEM、AFM 及通量衰减结果吻合.3)膜-SiO₂胶体探 针作用力为:AA 与硅酸盐共存时(新膜)>新膜,而 硅酸盐结垢通量衰减趋势为:AA 与硅酸盐共存时 (新膜)<新膜,与黏附力大小相反.这可能是膜与溶 解性硅酸盐间作用力只控制污染初期,且污染初期 通量衰减行为还受到膜面物理特性的影响,而污染 初期过后,下一阶段硅酸凝胶-膜作用力是整体污 染程度的控制因素.4)硅酸凝胶-膜作用力为:新膜 >AA 与硅酸盐共存时(新膜)>AA 污染膜,与整体通 量衰减呈正相关,说明硅酸凝胶-膜作用力是控制 整体污染程度的主要作用.



Fig.7 Representative normalized adhesive force curves at different conditions

3 结 论

1)不同条件下硅酸盐结垢通量衰减率为:新膜(42%)>AA 与硅酸盐共存时(新膜)(35%)>AA 污 染膜(26%).AA 与硅酸盐共存可以较弱程度地减轻 硅酸盐结垢;当 AA 污染层预先在膜面生成后,硅酸 盐结垢程度明显减弱. 2) AA 污染膜的表面 Zeta 电位显著高于新膜. 因此,在饱和硅酸盐结垢溶液中,两种膜与溶解性硅酸盐离子间的静电排斥作用为: AA 污染膜>新膜,故 AA 污染膜表面的硅酸盐饱和度远低于新膜,因此, AA 污染膜表面的硅酸盐结垢程度和速率远低于新膜.与膜通量衰减速率和污染层的 SEM 和 AFM 分析结果相吻合.

3)在 AA 不同存在状态下,当 AA 与饱和硅酸 盐在溶液中共存时,膜-SiO₂探针及硅酸凝胶-膜两 系列的黏附力均为:AA 污染膜<AA 与硅酸盐共存 时(新膜),与通量衰减趋势相一致.当膜面生成 AA 污染层后,与新膜相比,两系列作用力均为:AA 污 染膜<新膜,与通量衰减结果吻合,说明膜表面生成 AA 污染层后,硅酸盐结垢会被减缓.结合 Zeta 电位 可知,AA 污染膜面和溶解性硅酸盐间的静电作用 成为 AA 污染膜面硅酸盐结垢的主要影响因素.

参考文献

- 任晓晶,皇甫风云,白云东.芳香聚酰胺纳滤膜的制备及影响因素[J].天津工业大学学报,2007,26(2):18-20,23.DOI:10.3969/j.issn.1671-024X.2007.02.005.
 REN Xiaojing, HUANGFU Fengyun, BAI Yundong. Preparation and influence factors of aromatic polyamide nanofiltration membrane [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2007, 26(2):18-20,23.DOI:10.3969/j.issn.1671-024X.2007.02.005.
- [2] SHON H K, VIGNESWARAN S. Influence of flocculation and adsorption as pretreatment on the fouling of ultrafiltration and nanofiltration membranes: Application with biologically treated sewage effluent[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(10):3864-3871.
- [3] 王薇. 纳滤膜在水处理中的最新应用进展[J]. 高分子通报, 2010 (10): 24-29. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2009.10.009.
 WANG Wei. Recent application progresses of nanofiltration membranes in water treatment[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010 (10): 24-29. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2009.10.009.
- [4] DIAWARA C K. Nanofiltration process efficiency in water desalination[J].Separation & Purification Reviews, 2008, 37(3): 302-324.
- [5] JERMANN D, PRONK W, BOLLER M. Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24): 9129–9136.
- [6] CONTRERAS A E, KIM A, LI Q. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1/2):87-95.
- [7] LI Q, ELIMELECH M. Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278 (1/ 2):72-82.
- [8] FANE A G (Tony), WANG R, JIA Y. Membrane technology: Past, present and future [J]. Handbook of Environmental Engineering, 2011, 13:1-45.
- [9] NATH K, PATEL T M. Mitigation of flux decline in the cross-flow nanofiltration of molasses wastewater under the effect of gas sparging [J]. Separation Science & Technology, 2014, 49(10):1479-1489.
- [10] FAROOQUE A M, AL-AMOUDI A S, O'HARA J, et al. RO

membrane failure: Investigation of failure during preservation [J]. Filtration & Separation, 2007, 44(9):22-24.

- [11] LEE S, CHO J, ELIMELECH M. Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 262:27–41.
- [12] LIU Y, MI B. Effects of organic macromolecular conditioning on gypsum scaling of forward osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450:153-161.
- [13] WANG J, WANG L, MIAO R, et al. Enhanced gypsum scaling by organic fouling layer on nanofiltration membrane: Characteristics and mechanisms.[J]. Water Research, 2016, 91:203-213.
- [14]张晓婷,王磊,杨若松,等.有机大分子对聚酰胺复合纳滤膜偏 硅酸钠污染的影响[J].中国环境科学,2016,36(2):460-467. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6923.2016.02.023.
 ZHANG Xiaoting, WANG Lei, YANG Ruosong, et al. Effects of organic macromolecular on sodium metasilicate fouling behavior of polyamide composite nanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2016, 36(2):460 ~ 467. DOI: 10.3969/j. issn.1000-6923.2016.02.023.
- [15] JARUSUTTHIRAK C, MATTARAJ S, JIRARATANANON R. Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(1):138-145.
- [16] AL-AMOUDI A S. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review [J]. Desalination, 2010, 259(1/2/3):1-10.
- [17] HIGGIN R, HOWE K J, MAYER T M. Synergistic behavior between silica and alginate: Novel approach for removing silica scale from RO membranes. [J]. Water Resources Research, 2010, 250 (1):76-81.
- [18] KATSOUFIDOU K, YIANTSIOS S G, KARABELAS A J. Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 300(1/2):137-146.
- [19] 王磊, 苗瑞, 吕永涛, 等. AFM 微颗粒探针及其在膜的有机物 污染机制解析中的应用研究与展望[J]. 材料导报, 2013, 27 (13):113-117. DOI:10.3969/j.issn.1005-023X.2013.13.024.
 WANG Lei, MIAO Rui, LU Yongtao, et al. Recent development of AFM microsphere probe and its application in analysis of membrane organic fouling[J]. Materials Review, 2013, 27(13):113-117. DOI:10.3969/j.issn.1005-023X.2013.13.024.
- [20] MI B, ELIMELECH M. Silica scaling and scaling reversibility in forward osmosis[J]. Desalination, 2013, 312: 75-81.
- [21] MAVREDAKI E, ELEFTHERIA N A, DEMADIS K D. Inhibition and dissolution as dual mitigation approaches for colloidal silica fouling and deposition in process water systems: Functional synergies
 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(17): 7019-7026.
- [22] LEE S, LEE C H. Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening[J]. Water Research, 2000, 34(15):3854-3866.
- [23]蔡元霸,梁玉仓. 纳米材料的概述、制备及其结构表征[J]. 结构化学,2001,20(6):425-438. DOI:10.3969/j.issn.0254-5861.2001.06.001.
 CAI Yuanba, LIANG Yucang. Preparation and structure characterizations of nanosized materials [J]. Chinese Journal of

characterizations of nanosized materials [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2001, 20(6): 425-438. DOI: 10.3969/j. issn.0254-5861.2001.06.001.

[24] COSTA A R, PINHO M N D, ELIMELECH M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2):716-725.

(编辑 刘 彤)