

DOI:10.11918/201811046

Ca²⁺ 对 SiO₂-BSA 混合体系膜污染行为的影响

王 珮^{1,2,3}, 王 磊^{1,2,3}, 吴公政^{1,2,3}, 冯 敏^{1,2,3}, 苗 瑞^{1,2,3}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省膜分离重点实验室(西安建筑科技大学), 西安 710055; 3. 陕西省环境工程重点实验室(西安建筑科技大学), 西安 710055)

摘 要: 为研究 Ca²⁺ 对 SiO₂-BSA 混合污染物膜污染行为的影响, 针对 SiO₂ 与牛血清蛋白(BSA)共存体系, 在不同 Ca²⁺ 浓度下, 使用原子力显微镜测定各污染物与聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜及各污染物之间的作用力, 结合膜污染实验, 探讨 Ca²⁺ 对 SiO₂-BSA 混合污染物膜污染行为的影响。结果表明: 随着 Ca²⁺ 浓度的增大, SiO₂-BSA 引起的膜污染逐渐减小, 主要是因为 Ca²⁺ 改变了 SiO₂-BSA 混合体系中各污染物与膜及污染物之间的相互作用力。针对污染物与膜之间的相互作用力, Ca²⁺ 的加入触发了 PVDF 膜与 BSA 及 SiO₂ 之间的水合排斥力, 从而削弱 BSA 在膜表面的吸附累计速率, 有效减缓了运行初期的膜污染速率; 针对污染物之间的作用力, Ca²⁺ 浓度的增加使得 SiO₂-SiO₂ 及 SiO₂-BSA 之间作用力增大, 从而导致污染物团聚形成大尺寸聚集体, 在膜面形成松散多孔的污染层, 进而伴随着膜污染速率以及污染幅度的减小。

关键词: 膜污染; SiO₂-BSA 混合污染物; Ca²⁺; 微观作用力

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)02-0147-06

Effect of Ca²⁺ on membrane fouling in SiO₂-BSA mixture

WANG Pei^{1,2,3}, WANG Lei^{1,2,3}, WU Gongzheng^{1,2,3}, FENG Min^{1,2,3}, MIAO Rui^{1,2,3}

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

2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province (Xi'an University of Architecture and Technology),

Xi'an 710055, China; 3. Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province

(Xi'an University of Architecture and Technology), Xi'an 710055, China)

Abstract: To analyze the effect of Ca²⁺ ions on the membrane fouling behavior in the mixture of SiO₂ and bovine serum albumin (BSA), atomic force microscope (AFM) technique was used to measure the interaction between foulant-membrane and foulant-foulant under different Ca²⁺ ion contents. Combined with PVDF membrane fouling and cleaning experiments, effects of Ca²⁺ ions on the membrane fouling behavior in the mixed SiO₂-BSA system were investigated. Results showed that with the increase of Ca²⁺ ion content, the membrane fouling caused by SiO₂-BSA gradually decreased, owing to that the Ca²⁺ ions changed the interaction between the foulant-membrane and the foulant-foulant. The addition of the Ca²⁺ ions could effectively trigger the hydration repulsion between PVDF membrane and BSA or SiO₂, which weakened the adsorption rate of BSA on the surface of PVDF and ultimately reduced the membrane fouling rate at the initial stage of operation. As the Ca²⁺ ion content increased, the interaction force between SiO₂-SiO₂ and SiO₂-BSA increased, resulting in the formation of large aggregates and a loose porous fouling layer on the surface of the membrane, accompanied by minor membrane fouling.

Keywords: membrane fouling; SiO₂-BSA mixture; Ca²⁺; microscopic-forces

超滤技术被广泛应用于污水处理、二级处理水深度处理及海水淡化预处理等水处理领域中, 而超滤膜污染一直是限制其高效低耗运行的主要因素之一^[1-3]。蛋白类有机物作为引起待处理废水中超滤膜污染主要物质之一, 解析其膜污染机理受到普遍

关注^[4]。

既往关于蛋白质膜污染行为的研究较多, 主要集中于运行条件^[4-5](驱动压力、错流速度等)、水质条件^[6-8](pH、离子强度等)、膜材料种类^[9]等因素对蛋白类有机物膜污染行为的影响。这些研究从不同角度揭示了蛋白类有机物的膜污染机理及其关键控制因素。但有研究者发现, 待处理废水中的溶解性有机污染物通常与无机颗粒污染物同时存在, 二者共存条件下的混合膜污染行为, 用单类型污染物的膜污染机制并不能有效解释^[10]。与单类型污染物相比, 探明有机污染物与无机颗粒共存条件下的膜

收稿日期: 2018-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(51608429); 陕西重大产业链项目(2017ZDCXL-GY-07-01); 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01)

作者简介: 王 珮(1994—), 女, 硕士研究生;

王 磊(1971—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 苗 瑞, 395832936@qq.com

污染行为,对实际应用中膜污染的预测与控制尤为重要^[11-12].

本课题组前期针对蛋白类污染物,考察了其无机 SiO_2 颗粒共存条件下对聚偏氟乙烯超滤膜的污染行为^[13],发现与单种蛋白类或者无机 SiO_2 污染物所引起的膜污染行为不同, SiO_2 颗粒的存在可有效减缓蛋白类有机物在膜面的吸附累计速率及污染层密实度,引起较小的膜污染速率及不可逆污染.进一步证实了考察有机-无机污染物共存条件复合膜污染行为的重要性.

有机-无机污染物所引起的复合污染过程受到多种因素影响.而 Ca^{2+} 可通过络合、中和、架桥等作用改变有机及无机污染物表面的性能,进而影响有机/无机污染物与膜、有机-无机污染物之间及同类型污染物之间的相互作用行为,最终影响混合污染行为^[14-15].但是,相对单种污染物,只有少数研究考察 Ca^{2+} 对混合污染的影响机理.特别是关于 Ca^{2+} 对蛋白类有机物与无机物共存条件下的膜污染行为的影响机制鲜有报道.

为探究 Ca^{2+} 对有机-无机混合污染物膜污染行为的影响,选用了牛血清蛋白(BSA)、 SiO_2 分别代表蛋白类及无机污染物,选择聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,针对 SiO_2 -BSA 混合体系,在 CaCl_2 离子强度为 0~30 mmol/L,进行超滤膜污染实验,并采用原子力显微镜结合自制的 BSA、 SiO_2 探针,定量测定混合体系中各污染物与膜及各污染物之间的作用力随 Ca^{2+} 浓度的变化特征,结合宏观膜污染行为,探明 Ca^{2+} 对 SiO_2 -BSA 混合体系超滤膜污染行为的影响机制,为实际运行中混合体系超滤膜污染防控提供一定的指导.

1 实 验

1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF, Solef 1015, 苏威),无水氯化锂(LiCl, 天津科密欧化学试剂有限公司),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 津福晨化学试剂厂), CaCl_2 (天津市天力化学试剂有限公司),牛血清蛋白(BSA, 99% 纯度, Sigma-Aldrich), SiO_2 (10~20 nm, >99.5% 纯度, Sigma-Aldrich).

1.2 超滤膜制备

将 PVDF 及 LiCl 按照一定比例溶解于 DMAc 中,置于 60 °C 的恒温磁力搅拌器上搅拌 12 h 形成均质铸膜液,静置脱泡处理后,将铸膜液均匀地涂覆于玻璃板表面,然后在 40 °C 的恒温水浴中进行分相固化成膜.所制备的 PVDF 超滤膜纯水通量(330 ± 20) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),接触角(78.2 ± 1.5)°,表面平均粗

糙度(9.6 ± 0.7) nm.

1.3 超滤膜过滤实验

采用死端恒压系统进行超滤膜的过滤实验^[16]:在 0.15 MPa 条件下进行超滤膜预压,然后在 0.1 MPa 下测试膜的纯水通量 J_0 .最后在 0.1 MPa 下进行特定 Ca^{2+} 浓度的 SiO_2 -BSA 混合污染物溶液过滤实验(DOC 为 10 mg/L, SiO_2 为 10 mg/L, pH 为 7.0 ± 0.1),在线监测过滤 2 h 过程中的膜通量 J ,采用 J/J_0 先在恒速下搅拌 10 min,接着超声 10 min,最后将其静置 20 min 进行过滤实验.过滤实验结束后,将污染膜置于装有 400 mL 去离子水的烧杯中,在 23 °C 恒温水浴振荡器上振荡 2 min,之后将污染膜取出冲洗膜面并测量其纯水通量 J_r ,采用 J_r/J_0 评价污染膜的通量恢复效果.

1.4 微观作用力测定

采用 Multimode 8.0 原子力显微镜(AFM, 布鲁克, 德国)结合自制的胶体探针^[23],在“接触”模式下进行胶体探针与样品表面之间相互作用力的测试.以干净 PVDF 膜为样品,分别采用 BSA、 SiO_2 探针测定各污染物与 PVDF 之间的相互作用力;以污染膜为样品,同样采用 BSA、 SiO_2 探针测定 BSA-BSA、 SiO_2 - SiO_2 之间及 SiO_2 -BSA 之间的作用力,测试溶液为 1 mmol/L 的 NaHCO_3 溶液.针对每个样品,至少在 6 个不同的区域点进行作用力的测定,每个区域点重复测试 10 次以上^[13,20].

1.5 污染层形貌分析

采用 SEM 表征污染膜表面污染层形貌结构.首先,采用真空冷冻干燥机(vacuum freeze dryer, DZ-2BC, 天津市泰斯特仪器有限公司)对膜进行冷冻干燥处理.然后,将冷冻干燥的膜平整地黏贴于 SEM 样品台表面,喷金处理后,采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, JSM-6510LV)对膜进行表观特征分析.

1.6 分析方法

使用 Zeta 电位仪(ZS90, 马尔文, 英国)测定 SiO_2 -BSA 混合溶液中污染物带电性及水力学半径.使用 TOC 分析仪(TOC-L, CPN, 日本)测定各透过液中有有机污染物的浓度.

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 -BSA 带电性能及水力学直径随 Ca^{2+} 浓度的变化

表 1 为 CaCl_2 离子强度为 0, 1, 5, 10 及 30 mmol/L (对应的离子浓度为 0, 0.33, 1.67, 3.33, 10 mmol/L) 条件下, SiO_2 -BSA 混合污染物的 Zeta 电位及其水力学直径.可以看出,随着 Ca^{2+} 浓度的增加, SiO_2 -BSA 混

合污染物的 Zeta 电位逐渐减小,而水力学直径呈现逐渐增大的趋势. 这是因为 SiO_2 及 BSA 皆带负电荷,随着离子强度的增大, Ca^{2+} 的电荷屏蔽、电荷中和及架桥等作用,导致二者表面带电量逐渐减小,且伴随着污染物间静电排斥力的减小,对应污染物间更容易团聚形成较大尺寸的团聚体,所以,水力学直径逐渐增大.

表 1 不同 Ca^{2+} 浓度下 SiO_2 -BSA 的 Zeta 电位及水力学直径

Tab. 1 Zeta potential and hydrodynamic diameter of SiO_2 -BSA under different Ca^{2+} contents

离子强度/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zeta 电位/mV	水力学直径/nm
0	-22.0	930
1	-17.4	1 036
5	-12.2	1 020
10	-11.8	1 060
30	-10.4	1 273

2.2 Ca^{2+} 对 SiO_2 -BSA 膜污染行为的影响

图 1 为 PVDF 超滤膜过滤 CaCl_2 离子强度为 0, 1, 5, 10 及 30 mmol/L 的 SiO_2 -BSA 混合污染物溶液时,对应污染膜的比通量变化特征及膜通量恢复性能,表 2 为 BSA 的 TOC 去除率.

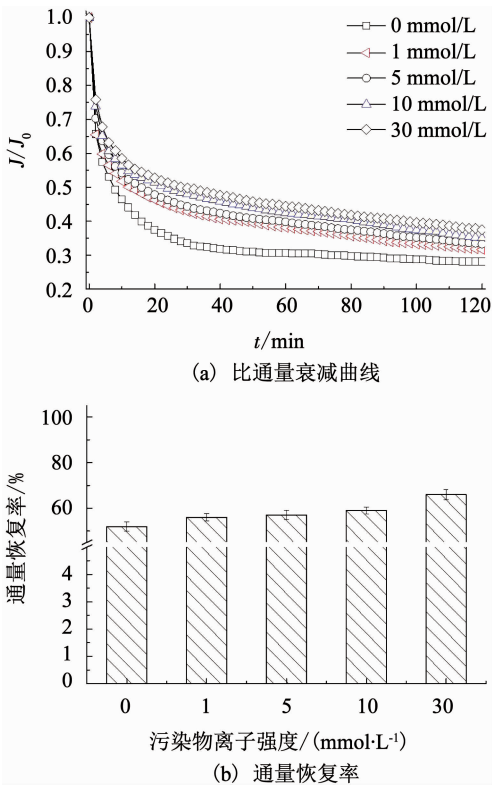


图 1 不同 Ca^{2+} 浓度下 SiO_2 -BSA 污染膜的比通量衰减曲线及通量恢复率

Fig. 1 Normalized flux and flux recovery rates of SiO_2 -BSA fouled membrane under different Ca^{2+} contents

表 2 不同 Ca^{2+} 浓度下的 BSA 去除率
Tab. 2 BSA removal rate under different Ca^{2+} ions content conditions

CaCl_2 离子强度/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	BSA 去除率/%
0	90
1	56
5	53
10	51
30	50

在 120 min 运行时间内,离子强度为 0, 1, 5, 10 及 30 mmol/L 时,对应的 SiO_2 -BSA 污染膜通量衰减率分别为 72%, 69%, 67%, 65% 及 62%. 而相应的通量恢复率为 52%, 56%, 57%, 59% 及 66%. 显然,随着 Ca^{2+} 浓度的增大,对应污染膜的污染速率及不可逆污染皆在逐渐减小,说明 Ca^{2+} 的存在可有效减缓 SiO_2 -BSA 对 PVDF 超滤膜的污染. 这与 Lee 等的研究结果相反,他们考察 Ca^{2+} 对天然有机物-无机颗粒混合膜污染行为的影响时发现, Ca^{2+} 的存在可以明显加剧混合污染的速率^[17-19]. 他们推测, Ca^{2+} 降低了污染物与膜及有机物与无机污染物之间的静电排斥力,加快了有机物在膜面的吸附累积速率及致密污染层的形成,伴随着较为严重的膜污染,同时对有机物的截留率增大. 而在本研究中, SiO_2 -BSA 污染物溶液中一旦有 Ca^{2+} 加入, PVDF 超滤膜对 BSA 的去除率急剧减小,因此,关于 Ca^{2+} 减缓 SiO_2 -BSA 混合体系膜污染行为的原因其实并不明确,仍需进一步研究.

2.3 Ca^{2+} 对 SiO_2 -BSA 体系中膜污染微观作用力的影响

为探明 Ca^{2+} 减缓混合体系膜污染的原因,在与宏观膜污染实验相对应的 Ca^{2+} 浓度下,定量测定了 SiO_2 -BSA 混合体系中各污染物与膜、同类型污染物及无机与有机污染物之间的相互作用力.

2.3.1 Ca^{2+} 对污染物-膜之间相互作用力的影响

图 2 为各 Ca^{2+} 浓度下,BSA 及 SiO_2 与 PVDF 超滤膜之间的典型作用力曲线. 其中,当离子强度为 0, 1, 5, 10 及 30 mmol/L 时, PVDF-BSA 之间的平均黏附力分别为 5.14, 5.07, 2.96, 2.02 及 1.92 mN/m , 而 PVDF- SiO_2 之间的平均黏附力分别为 2.21, 4.80, 7.23, 4.95 及 1.07 mN/m . 显然,随着 Ca^{2+} 浓度的增大, PVDF-BSA 与 PVDF- SiO_2 呈现两种不同的变化规律.

首先,针对 PVDF-BSA 之间的作用力,其随着 Ca^{2+} 浓度增加在逐渐减小. 这主要是因为 Ca^{2+} 是典型的水合阳离子,其在 PVDF 超滤膜及 BSA 表面的

吸附累积,会有效地触发 PVDF-BSA 之间的水合排斥力,而该力会随着浓度的增大而增大,导致 PVDF-BSA 之间的作用力随着 Ca^{2+} 浓度的增大而减小^[20].

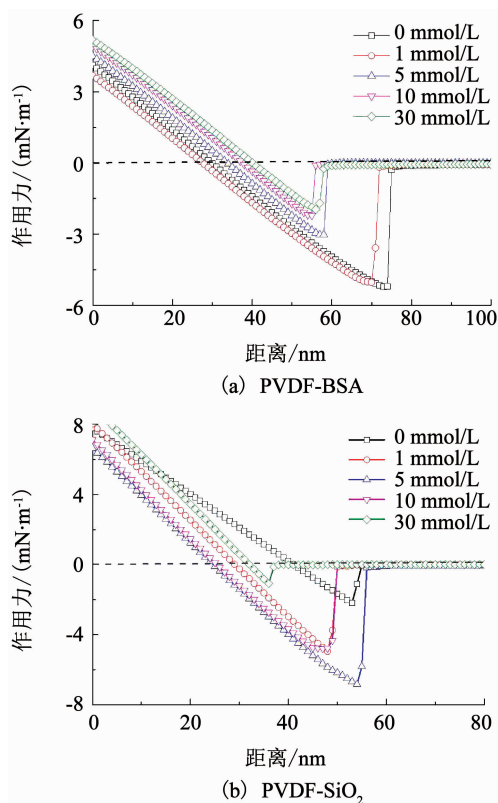


图 2 不同 Ca^{2+} 浓度下 PVDF-BSA 及 PVDF- SiO_2 之间的典型作用力曲线

Fig. 2 Curves of typical normalized adhesion forces versus distance for PVDF-BSA and PVDF- SiO_2 under different Ca^{2+} contents

其次,针对 PVDF- SiO_2 之间的作用力,当离子强度从 0 增大到 5 mmol/L 时,PVDF- SiO_2 间的作用力逐渐增大,当离子强度继续增大到 10 及 30 mmol/L 时,开始逐渐减小.这主要是因为,在较低的 Ca^{2+} 浓度下,静电作用力的变化起主导作用,导致 PVDF- SiO_2 间作用力随着 Ca^{2+} 浓度增大而增大.当离子强度大于 5 mmol/L 时,水合排斥力逐渐掩盖了静电作用力的变化,从而导致 PVDF- SiO_2 作用力开始随着 Ca^{2+} 浓度的增大而减缓^[21].结合图 1 可知,虽然在低 Ca^{2+} 浓度下,PVDF- SiO_2 间作用力逐渐增大,一旦有 Ca^{2+} 加入,运行初期的膜通量衰减速率及污染幅度明显减缓,这与 PVDF-BSA 间作用力变化特征完全相符,而 PVDF- SiO_2 间作用力变化与运行初期膜污染行为似乎没有直接的关联.这主要是因为 SiO_2 在水溶液中极易团聚形成大尺寸聚集体,并不能进入膜孔引起膜孔阻塞,对运行初期的膜污染影响较小^[13].因此,当 BSA 与 SiO_2 同时存在时,运行初期控制膜污染的主要为 BSA,即随着 Ca^{2+} 浓度的增

大,PVDF-BSA 之间的作用力逐渐减小,削弱了 BSA 在膜孔膜面的吸附累积速率,伴随着运行初期膜污染速率的减小.

2.3.2 Ca^{2+} 对污染物-污染物间作用力的影响

SiO_2 -BSA 混合体系中,不同 Ca^{2+} 浓度下,同类型污染物即 BSA-BSA 及 SiO_2 - SiO_2 间的典型作用力曲线见图 3.

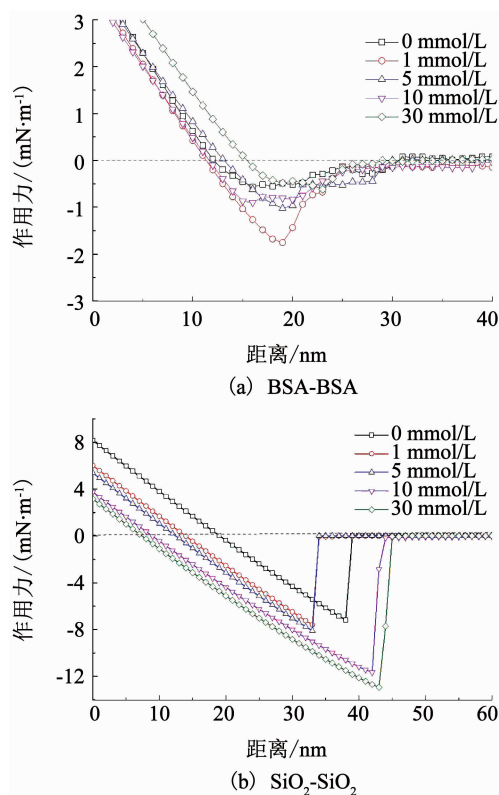


图 3 不同 Ca^{2+} 浓度下 BSA-BSA 及 SiO_2 - SiO_2 之间的典型作用力曲线

Fig. 3 Curves of typical normalized adhesion forces versus distance for BSA-BSA and SiO_2 - SiO_2 under different Ca^{2+} contents

CaCl_2 离子强度为 0, 1, 5, 10 及 30 mmol/L 时,BSA-BSA 之间的平均黏附力分别为 0.65, 1.71, 1.15, 0.96 及 0.93 mN/m,而 SiO_2 - SiO_2 之间的平均黏附力分别为 7.16, 7.17, 9.58, 11.63 及 12.22 mN/m.显然,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,BSA-BSA 间作用力以离子强度 1 mmol/L 为拐点,呈现先增大后减小的趋势,而 SiO_2 - SiO_2 间作用力在持续增大.说明 Ca^{2+} 的存在可有效降低水合离子在其表面的吸附积累,触发 BSA 间的水合排斥力,而 SiO_2 - SiO_2 间的作用力始终以静电排斥力的变化为主导.这可能是因为相比 BSA, SiO_2 更为亲水,而水分子在 SiO_2 表面的吸附积累,不易触发水合排斥力,导致静电作用力的变化始终是控制 SiO_2 之间作用力变化的主要因素^[20],即 SiO_2 - SiO_2 作用力随着 Ca^{2+} 浓度的增大而增大.

本研究同时考察了混合体系中不同类型污染物

间作用力,即 SiO_2 -BSA 之间作用力随 Ca^{2+} 浓度的变化特征,结果见图 4。在离子强度为 0,1,5,10 及 30 mmol/L 时, SiO_2 -BSA 之间的平均黏附力分别为 3.32,4.31,4.99,5.23 及 4.72 mN/m。与 BSA-BSA 之间的作用力变化特征相似,随着 Ca^{2+} 浓度的增大, SiO_2 -BSA 之间的相互作用力呈现先增大后减小的趋势,这是由静电作用力及水合排斥力的变化导致。但与 BSA-BSA 之间作用力变化特征不同的是,针对 SiO_2 -BSA,当离子强度达到 30 mmol/L 时才出现作用力减小的现象,可能是由 SiO_2 与 BSA 表面特性不同所致。前面提到, SiO_2 表面更不易与水合离子结合,因此,与 BSA 相比,更不易产生水合排斥^[20]。

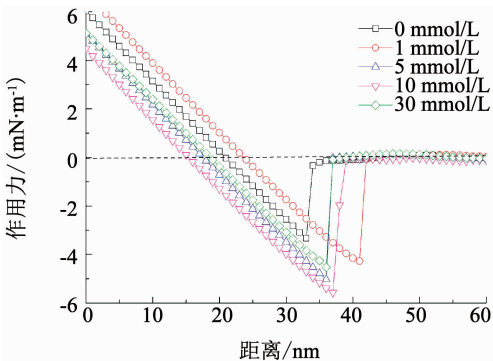


图 4 不同 Ca^{2+} 浓度下 SiO_2 -BSA 之间典型作用力曲线

Fig. 4 Curves of typical normalized adhesion forces versus distance for SiO_2 -BSA under different Ca^{2+} contents

综上发现,在 SiO_2 -BSA 混合体系中,随着 Ca^{2+} 浓度的增大,BSA-BSA、 SiO_2 - SiO_2 及 SiO_2 -BSA 间作用力的变化并不相同,很难与图 1 所示的膜污染行为建立之间的关联性。而前期研究表明,污染物间作用力主要是通过影响污染层的结构特征进而影响膜污染行为^[13,22],因此,进一步考察了各离子强度下对应的污染层结构特征,结果如图 5 所示。

随着 Ca^{2+} 浓度的增大,大尺寸的 SiO_2 团集体越来越多,污染层越来越松散。这主要是 SiO_2 - SiO_2 及 SiO_2 -BSA 之间作用力的增大,加剧了 BSA 对 SiO_2 颗粒之间的黏附作用,从而形成大尺寸聚集体,但这些大尺寸聚集体不易进入膜孔引起膜孔堵塞,被截留于膜面后形成松散的污染层,进而伴随着膜污染速率以及污染幅度的减小。虽然当离子强度增大到 30 mmol/L 时, SiO_2 -BSA 之间的作用力有所减小,但污染物的团聚十分明显。因此,在离子强度为 30 mmol/L 时,污染物之间的团聚仍然是控制膜污染物的主导因素。

值得注意的是,虽然 SiO_2 对 BSA 的吸附几乎随着 Ca^{2+} 浓度的增大在持续增大,但是 BSA 的去除率随着 Ca^{2+} 的增大在持续减小。这是因为随着 Ca^{2+} 浓度的增大,BSA 与 PVDF 及 BSA 之间的作用力即开始减小,所以,未被 SiO_2 吸附的 BSA 分子,极易通过膜孔进入渗透液,引起 BSA 去除率的减小。

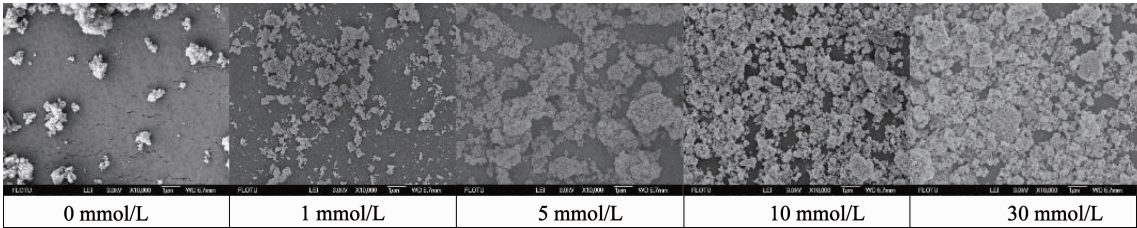


图 5 不同 Ca^{2+} 浓度下 SiO_2 -BSA 污染膜表面 SEM 图

Fig. 5 SEM of membrane surfaces fouled by SiO_2 -BSA under different Ca^{2+} contents

3 结 论

1)随着 SiO_2 -BSA 体系中 Ca^{2+} 浓度的增大, SiO_2 -BSA 所引起的超滤膜污染速率及污染幅度在逐渐减小,且不可逆污染也在减缓。说明 Ca^{2+} 的存在可有效减缓 SiO_2 -BSA 对超滤膜的污染,而 Ca^{2+} 对污染物-膜及污染物-污染物间相互作用力的改变是其减缓膜污染的主要原因。

2)针对膜-污染物之间的相互作用力,随着 Ca^{2+} 的加入,其可有效触发 PVDF 超滤膜与 BSA 及 SiO_2 之间的水合排斥力,特别是 BSA 与 PVDF 间作用力,在离子强度为 1 mmol/L 时即开始减小,从而削弱 BSA 在 PVDF 表面的吸附累积速率,最终减缓

了运行初期的膜污染速率。

3)针对污染物之间的作用力,随着 Ca^{2+} 浓度的增大, SiO_2 -BSA,BSA-BSA 之间作用力皆是先增大后减小, SiO_2 - SiO_2 之间的作用力是逐渐增大,而 SiO_2 -BSA 之间作用力仅在离子强度达到 30 mmol/L 时出现略微减小的现象,三者的变化并不是完全一样。但随着 Ca^{2+} 浓度的增加, SiO_2 - SiO_2 及 SiO_2 -BSA 之间的作用力增大,导致污染物团聚形成大尺寸聚集体,被截留于膜面后形成松散多孔的污染层,进而伴随着膜污染速率以及污染幅度的减小。

参考文献

[1]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. DOI: 10.1021/es800654p
- [2] YUAN W, ZYDNEY A L. Humic acid fouling during microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 157(1): 1. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00329-9
- [3] SABLANI S S, DATTA A K, RAHMAN M S, et al. *Handbook of food and bioprocess modeling techniques*[M]. CRC Press, 2006
- [4] SHE Q, TANG C Y, WANG Y N, et al. The role of hydrodynamic conditions and solution chemistry on protein fouling during ultrafiltration[J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1079. DOI: 10.1016/j.desal.2009.05.015
- [5] WANG Y N, TANG C Y. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes: The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 376(1/2): 275. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.036
- [6] MO H, TAY K G, NG H Y. Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 315(1/2): 28. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.02.002
- [7] CHAN R, CHEN V. The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: Critical flux and constant flux membrane filtration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 185(2): 177. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00645-1
- [8] SALGIN S. Effects of ionic environments on bovine serum albumin fouling in a cross-flow ultrafiltration system [J]. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2007, 30(2): 255. DOI: 10.1002/ceat.200600342
- [9] HASHINO M, HIRAMI K, ISHIGAMI T, et al. Effect of kinds of membrane materials on membrane fouling with BSA[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 384(1/2): 157. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.09.015
- [10] GUO W, NGO H H, LI J. A mini-review on membrane fouling [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 27. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.089
- [11] SHI X, FIELD R, HANKINS N. Review of fouling by mixed feeds in membrane filtration applied to water purification[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2011, 35(1/2/3): 68. DOI: 10.5004/dwt.2011.3131
- [12] LIU Y, MI B. Combined fouling of forward osmosis membranes: Synergistic foulant interaction and direct observation of fouling layer formation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 407: 136. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.03.028
- [13] MA B, WU G, LI W, et al. Roles of membrane-foulant and inter-/intrafoulant species interaction forces in combined fouling of an ultrafiltration membrane [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 19. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.229
- [14] KIM Y, ELIMELECH M, SHON H K, et al. Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: Fouling reversibility and the role of applied pressure [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 460: 206. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.02.038
- [15] 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. DOI: 10.1021/es800654p
- [16] MIAO R, WANG L, MI N, et al. Enhancement and mitigation mechanisms of protein fouling of ultrafiltration membranes under different ionic strengths[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6574. DOI: 10.1021/es505830h
- [17] MAHLANGU T O, HOUK E M V, MAMBA B B, et al. Influence of organic, colloidal and combined fouling on NF rejection of NaCl and carbamazepine: Role of solute-foulant-membrane interactions and cake-enhanced concentration polarisation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471: 35. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.065
- [18] 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(1/2): 27. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.043
- [19] ARKHANGELSKY E, WICAKSANA F, TANG C, et al. Combined organic-inorganic fouling of forward osmosis hollow fiber membranes [J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6329. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.003
- [20] MIAO R, WANG L, ZHU M, et al. Effect of hydration forces on protein fouling of ultrafiltration membranes: The role of protein charge, hydrated ion species, and membrane hydrophilicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 51(1): 167. DOI: 10.1021/acs.est.6b03660
- [21] MIAO R, LI X, WU Y, et al. A comparison of the roles of Ca^{2+} and Mg^{2+} on membrane fouling with humic acid: Are there any differences or similarities? [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545: 81. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.09.063
- [22] WANG L, MIAO R, WANG X, et al. Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: Characterization from microforces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3708. DOI: 10.1021/es4004119
- [23] DENG D, WANG L, LI X, et al. Effect mechanism of protein electrical property to hydration in ultrafiltration [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(8): 78. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201608035

(编辑 刘 彤)