



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Hydraulic Engineering—Article

## 化学强化反冲洗缓解超滤处理含藻地表水的膜污染机制及调控——从小试到生产示范研究

唐小斌<sup>a</sup>, 郭铁城<sup>a</sup>, 常海庆<sup>b</sup>, 岳霄<sup>c</sup>, 王金龙<sup>a</sup>, 于海宽<sup>c</sup>, 谢冰涵<sup>d</sup>, 朱学武<sup>a</sup>, 李圭白<sup>a</sup>, 梁恒<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE), School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

<sup>b</sup> College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610207, China

<sup>c</sup> College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

<sup>d</sup> School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 July 2020

Revised 13 January 2021

Accepted 25 January 2021

Available online 22 April 2021

#### 关键词

超滤

膜污染

水力不可逆膜污染

化学强化反冲洗 (CEB)

含藻地表水

#### 摘要

超滤(UF)工艺已广泛应用于饮用水处理中。然而,藻类及其分泌物会导致严重的膜污染,在实际生产过程中对超滤工艺构成巨大挑战。本文开发了一种简单实用的化学强化反冲洗(CEB)技术,考察了次氯酸钠(NaClO)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、柠檬酸钠及其组合对藻源膜污染的控制效能。结果表明,化学清洗剂的类型是影响超滤膜水力不可逆膜污染(HIMF)的关键因素。其中,NaClO对HIMF的控制效果最佳,其次是NaCl。此外,与单独使用NaClO相比,将NaClO与NaCl、NaOH或柠檬酸钠等组合使用对HIMF的控制效果并没有明显提升。NaClO的最优投加量和投加方案为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且最佳投加频次为每天两次。通过开展长周期的中试和生产实验进一步表明CEB技术可有效缓解藻源膜污染,尤其是HIMF。此外,与不添加化学药剂的常规水力反冲洗相比,CEB技术主要是通过氧化作用有效地去除包括生物聚合物、腐殖质和蛋白质类物质等在内的有机污染物,削弱有机污染物与膜表面之间的黏附力,从而显著降低HIMF。因此,CEB技术可在低药剂条件下有效地缓解藻源膜污染,是一种有效阻控超滤处理含藻地表水过程膜污染的方法。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

受特殊的水文条件和水体富营养化的影响,水库和湖泊中易定期暴发藻类污染问题[1]。常规的饮用水净化工艺(即混凝、沉淀、过滤和消毒)不能有效地去除水中藻源污染物,这对饮用水安全造成巨大威胁[2–4]。超滤(UF)工艺因其固有的微生物截留能力及易于模块化设计、便于自动化操作和占地面积小等工艺优势,被视为处

理含藻地表水的重要技术[5]。然而,超滤处理含藻水过程中,藻类细胞、藻类相关的胞内有机物(IOM)和胞外有机物(EOM)会不断在超滤膜表面及膜孔内沉积,造成严重的膜污染和通量下降问题。常规的水力清洗方法(如水力反冲洗和空气擦洗)不能有效地阻止跨膜压差(TMP)的持续增加[6–9],需对超滤工艺进行频繁的水力反冲洗和化学清洗,导致能耗、药耗和运维工作量大幅增加,严重制约了超滤工艺的推广应用。

\* Corresponding author.

E-mail address: [hitliangheng@163.com](mailto:hitliangheng@163.com) (H. Liang).

研究表明,投加低剂量化学药剂(如NaCl和NaClO)的化学强化反冲洗(CEB)技术,有机地耦合了水力反冲洗和化学清洗的双重优势,能有效地缓解有机膜污染,尤其是水力不可逆膜污染(HIMF)[8,10,11]。在CEB过程中,化学药剂的种类、组合、投加量和投加频次在膜污染控制过程中起着至关重要的作用[12]。NaCl作为一种简单、廉价、绿色的药剂,可有效地削弱分子间的黏附力,从而破坏凝胶层的交联结构;因此,在反冲洗水中加入NaCl可有效地缓解由腐殖质、海藻酸钠和生物聚合物等引起的HIMF[8,13]。同时,NaCl( $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的引入还可有效地缓解由亲水性有机物引起的超滤膜污染,其通量恢复率高于投加NaOH或柠檬酸的强化反冲洗[10,14,15]。此外,NaClO可强化对膜表面及膜孔内污染物的去除作用,并抑制微生物的生长,故NaClO强化的CEB工艺能显著缓解HIMF,延长超滤工艺的过滤周期[16-18]。一些其他药剂(如NaOH、HCl和柠檬酸等)的投加也有助于增强对HIMF的缓解效果,且与单独使用相比,其组合(NaOH+NaClO)投加展现出了更为优异的清洗效率;部分研究进一步指出NaClO和NaOH的化学清洗可通过氧化、水解和增溶作用来改变胞外聚合物(EPS)与膜表面之间的黏附力,从而提升通量恢复率[19,20]。

目前,关于CEB技术的研究报道大多采用实验室配水完成。然而,该CEB技术在超滤处理实际水体,尤其是处理含藻地表水时,其缓解膜污染的可行性尚需进一步研究;且由于水处理规模上的差异,小试实验结果可能无法直接应用于实际生产工程,仍需进一步验证。因此,亟需对CEB技术开展小试、中试及工程应用的全流程实验研究。此外,大多数CEB工艺条件(如药剂种类、剂量和投加频率)通常是经验确定的,其在减轻藻源膜污染尤其是在处理实际含藻地表水条件下的关键操作参数方面,还缺乏系统研究。此外,CEB技术缓解膜污染的机理还需进一步研究。

因此,本文从小试到工程应用的视角,探究了不同CEB工艺条件(包括药剂类型及其组合工艺、投加量和投加频次等)在处理实际含藻地表水中,对HIMF的缓解作用。通过测定膜表面滤饼层和反冲洗废水中污染物的含量与成分,探究了CEB工艺对膜污染的控制机制。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 原水特性

实验装置位于山东某超滤净水厂(DWTP),采用水库水作为原水。在7~10月期间,水库水中藻类大量繁殖,

原水中藻细胞含量约为 $3\times 10^6\sim 1\times 10^7$ 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ ,远高于其他月份的浓度(少于 $3\times 10^5$ 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ ,甚至未检出)。原水先经膜前预处理工艺处理后,流入膜池进行超滤处理。为了模拟水厂超滤工艺的真实运行情况,在小试和中试超滤实验中,均采用水厂砂滤池出水作为超滤进水。在实验期间,定期检测超滤进水的浊度、总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)、藻类、pH值和水温等水质指标,其范围分别为 $0.6\sim 1.5$  NTU、 $2.5\sim 3.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.1\sim 2.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.8\times 10^5\sim 1.0\times 10^6$ 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.9\sim 7.8$ 和 $25\sim 31\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.2. 实验装置

#### 2.2.1. 小试实验

为了解决藻源引起的超滤HIMF问题,搭建了基于CEB强化的超滤处理含藻地表水小试实验装置。如图1所示,CEB小试装置由进水箱、膜池、出水箱、自动控制系统、泵、鼓风机、流量计和反冲洗系统组成。超滤净水厂V形砂滤池出水通过重力作用流入进水箱,采用浮球阀保持进水箱水位恒定。随后,水流入膜池进行超滤处理,膜池中的膜组件为聚偏二氟乙烯(PVDF)中空纤维膜(100 kDa),有效过滤面积为 $0.025\text{ m}^2$ ,膜组件浸没在水位以下20 cm,超滤出水直接进入出水箱,并通过溢流的方式保持恒定的有效水量,以满足超滤膜常规水力反冲洗需求。在过滤期间,进水泵、鼓风机、阀门及TMP数据的收集,都由自控系统控制。

过滤过程中,每个过滤周期的参数设定为:过滤通量为 $30\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,过滤时间为87 min,反冲洗强度为 $60\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,反冲洗时间为3 min,曝气强度为 $15\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 。本研究使用CEB技术控制超滤的HIMF,具体操作如下:CEB反冲洗过程中,泵1和泵2同时运行,将渗透液和CEB罐中的化学药剂(如NaClO和NaCl)以一定的浓度加入反冲洗水中,然后对超滤膜进行反冲洗。作为对照组,泵1中不添加化学药剂,仅进行常规的水力反冲洗。反冲洗后,将膜池内原液立即排放,随后重新进水,当膜池内水位达到设计要求后,开始下一个过滤周期。

#### 2.2.2. 中试和实际工程实验

中试实验装置和实际生产实验装置与小试装置类似。中试实验中采用了小试实验所使用的PVDF中空纤维膜,有效过滤面积为 $15\text{ m}^2$ 。过滤通量、反冲洗通量、操作周期和进水特性等相关操作条件均与小试实验一致。在生产实验中,也采用相同的PVDF膜,有效膜面积为 $12\text{ }500\text{ m}^2$ ,进一步探究CEB技术在处理含藻地表水方面的可行性。

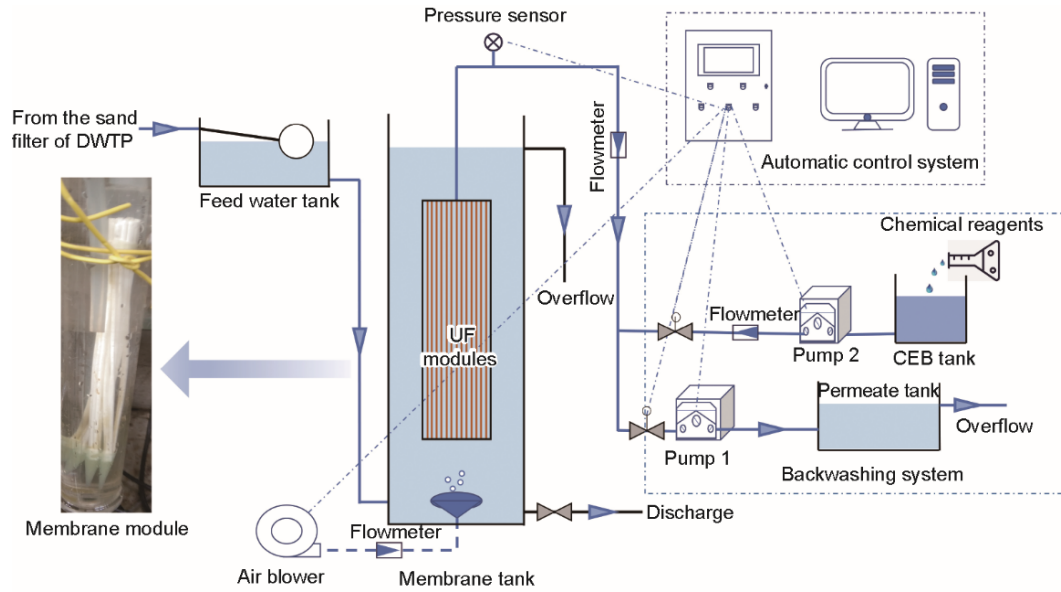


图1. 小试实验装置示意图。

### 2.3. 实验方案

为了系统性考察不同CEB工艺参数（如化学药剂类型、组合方式、投加量和投加频次等）对超滤处理含藻地表水过程中膜污染的影响，进行了一系列的小试、中试和生产示范实验，实验方案详见表1。

本研究第一阶段为小试实验（连续运行时间约20 d），探究不同化学药剂对膜污染缓解效果的影响。基于第一阶段的实验结果，进一步优化了NaClO和NaCl的投加量，实验时间为20 d。第三阶段为中试实验，考察不同CEB操作频率对膜污染的控制效果，运行时间为16 d。第四阶段为生产示范实验，考察在实际工程中CEB技术对超滤工艺HIMF的缓解作用。

### 2.4. 分析方法

#### 2.4.1. TOC和DOC

将水样收集到20 mL的无碳瓶中，充分混匀，随后转移到10 mL无碳瓶中，存放在4 °C的冰箱中。DOC样品准备方法与TOC相似，但在测量前，所有样品均采用0.45 μm的亲水性滤膜过滤，去除水中的颗粒型/胶体有机物。利用TOC分析仪（multi N/C 2100S，德国）测定水样中的DOC和TOC浓度，每个样品检测三遍。

#### 2.4.2. 三维荧光光谱

三维荧光光谱（3D EEM）检测方法如下：在实验结束时，将膜表面的滤饼层收集到50 mL无碳瓶中，然后采

表1 CEB实验方案

Stage	Factors	Protocols	Types	Operation time (d)
1	Chemical types	Setup 1: control system without the addition of any chemicals; Setup 2: NaClO (10 mg·L <sup>-1</sup> ); Setup 3: NaCl (300 mg·L <sup>-1</sup> ); Setup 4: NaClO (10 mg·L <sup>-1</sup> ) and NaCl (300 mg·L <sup>-1</sup> ); Setup 5: NaClO (10 mg·L <sup>-1</sup> ) and NaOH (pH = 11); Setup 6: NaClO (10 mg·L <sup>-1</sup> ) and sodium citrate (0.5 wt%);	Bench-scale	~20
2	Chemical dosages	Setup 7: NaCl: 100, 300, and 500 mg·L <sup>-1</sup> ; Setup 8: NaClO: 5, 10, and 20 mg·L <sup>-1</sup> ;	Bench-scale	~20
3	CEB frequency	NaClO dosage: 10 mg·L <sup>-1</sup> ; CEB frequency: continuous addition, 2 and 4 times per day, respectively.	Pilot-scale	~16
4	CEB feasibility validation	NaClO dosage: 10 mg·L <sup>-1</sup> ; CEB frequency: 2 and 4 times per day.	Full-scale	~16

The control system was operated under the same conditions as shown in Table 1 without any chemical additions. The stock solutions were synthesized by adding the reagents (e.g., NaClO and NaCl) into Mili-Q water in the bench-scale experiments and into the membrane permeate in the pilot-scale and full-scale experiments, respectively. All synthesized solutions were stirred (300 r·min<sup>-1</sup>, 5 min) and fully mixed prior to dosing.

用超声-热提取法提取EPS [21,22]。首先使用涡旋混合器将样品充分涡旋 10 min；随后，在冰水混合浴中对其进行超声处理，时间为 2 min，采用 30 s 开和 10 s 关的操作模式。然后，将样品在水浴（80 °C）中加热 30 min，再在 4 °C 条件下离心 10 min（ $1 \times 10^4 g$ ）。最后，收集上清液，用三维荧光分光光度计（F7000，日立公司，日本）测定提取溶液中的有机污染物，扫描时激发光谱的扫描范围为 220~450 nm，步进增量为 5 nm，发射光谱的扫描范围为 250~550 nm，步进增量为 1 nm。

#### 2.4.3. LC-UV 分析

液相色谱-紫外（LC-UV）分析方法如下：首先使用 0.45  $\mu m$  亲水性滤膜对水样进行预过滤，然后采用高效液相色谱仪（HPLC; Agilent 1200, Agilent Technologies, Inc., 美国）与硅胶柱（TSK-gel G4000PWXL）耦联仪（UV 检测器）检测表观分子量（MW）分布。采用 NaCl（ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ （ $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）和  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ （ $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）作为流动相，流速设定为  $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ；以分子量分别为 3 kDa、4 kDa、7 kDa、15 kDa 和 30 kDa 的聚苯乙烯磺酸盐为标准物质，通过停留时间与分子量之间的关系得到校准曲线。

#### 2.4.4. 水力不可逆污染指数

采用水力不可逆污染指数（HIFI）来评估水力不可逆膜污染情况，HIFI 值可通过以下公式计算获得[12,23]。

$$\frac{1}{J'} = 1 + \text{HIFI} \cdot V_s \quad (1)$$

$$J' = \frac{\frac{J}{\text{TMP}_i}}{\frac{J}{\text{TMP}_0}} \quad (2)$$

式中， $\text{TMP}_0$  为膜的初始 TMP（kPa）； $\text{TMP}_i$  为每次水力反冲洗后的 TMP（kPa）； $V_s$  可通过渗透水量除以有效膜面积来计算（ $\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$ ）； $J'$  为膜污染指数。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 化学药剂类型对缓解膜污染的影响

超滤处理含藻水库水的 TMP 随时间的变化规律如图 2 所示，对应的实验方案详见表 1（第一阶段）。如图 2（a）所示，在对照组中，尽管每次水力反冲洗过程后超滤工艺的 TMP 均有所下降，但长期过滤过程中依旧出现了较为显著的 HIMF；过滤 13 天后，HIMF 导致 TMP 增加到 36 kPa，平均增长率为  $2.53 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$ ，总 TMP 增加到

47 kPa，表明形成了严重的超滤膜污染。为缓解 HIMF，采用了 NaClO 化学清洗，NaClO 投加量为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，清洗时间为 5 min；化学清洗后，TMP 仅略微有所下降，表明采用长周期短时间的化学清洗方法难以控制藻源膜污染。此外，本实验根据当前水厂实际生产经验，在第 13 天时采用了高浓度 NaClO 溶液（浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）浸泡清洗措施，浸泡时间为 5~12 h，浸泡期间每隔 1~2 h 进行曝气冲洗（ $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ）1 次，曝气时间为 5 min；最后再进行水力反冲洗 5 min。结果表明，浸泡清洗后，超滤膜的 TMP 几乎下降到初始值，表明高浓度 NaClO 溶液浸泡清洗可有效地控制超滤膜污染。然而，长期过滤过程中，HIMF 很快二次形成，表明该种浸泡清洗方式无法对超滤工艺的 HIMF 起到持续控制作用；此外，浸泡化学清洗耗时长，不利于产水，且高浓度化学药剂长时间浸泡清洗容易降低超滤膜的使用寿命。

相比于对照组，采用 CEB 工艺后，超滤膜污染显著缓解——特别是 HIMF，且不同化学试剂及其组合对 HIMF 的缓解效果影响显著[图 2（b）~（f）]。NaClO 具有强氧化性，可氧化有机物，增加其亲水性，降低其分子量，从而削弱其与膜表面的结合力，破坏 EPS 凝胶层[24, 25]。图 2（b）表明，每次过滤周期后，由于污染物不断被截留在超滤膜表面，导致 TMP 显著增加，但每次 CEB 清洗（投加 NaClO）后，超滤工艺的 TMP 均显著降低（接近于初始值），HIMF 引起的 TMP 增长率仅为  $0.185 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$ ，相比于对照组降低了 92.7%；在整个实验期间（约 20 d），超滤工艺的 HIMF 值极低，仅为  $0.043 \text{ m}^{-1}$  [图 2（h）]，TMP 增长值几乎可以忽略不计，表明采用 CEB（NaClO）技术可有效控制藻源引起的 HIMF。研究表明，NaClO 清洗可有效降低污染物（如蛋白质和多糖等）在膜表面的沉积，从而降低不可逆膜污染（>88%）[26]。部分研究指出，NaClO 极易破坏生物大分子（如生物聚合物和腐殖质），缓解超滤膜污染[27]。

研究表明， $\text{Na}^+$  可通过离子交换置换出“污染物-Ca-膜”和“污染物-Ca-污染物”中的  $\text{Ca}^{2+}$ ，破坏有机污染层的交联结构，故投加  $\text{Na}^+$  的 CEB 工艺极易将有机污染物从膜表面清洗掉，显著缓解由腐殖质和海藻酸钠引起的 HIMF [12,13]。因此，本实验采用投加 NaCl（ $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的 CEB 工艺来控制藻类引起的 HIMF [图 2（c）]。与对照组相比，采用 CEB（NaCl）技术后，超滤工艺的 TMP 增长速率显著下降；实验结束时，HIMF 引起的 TMP 仅增加到 18 kPa，TMP 增长率降低了 47.3% [图 2（g）]。研究表明，投加 NaCl（ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）有助于削弱污染物分子间的黏附力，从而破坏膜表面的滤饼层，甚至指出 NaCl 对

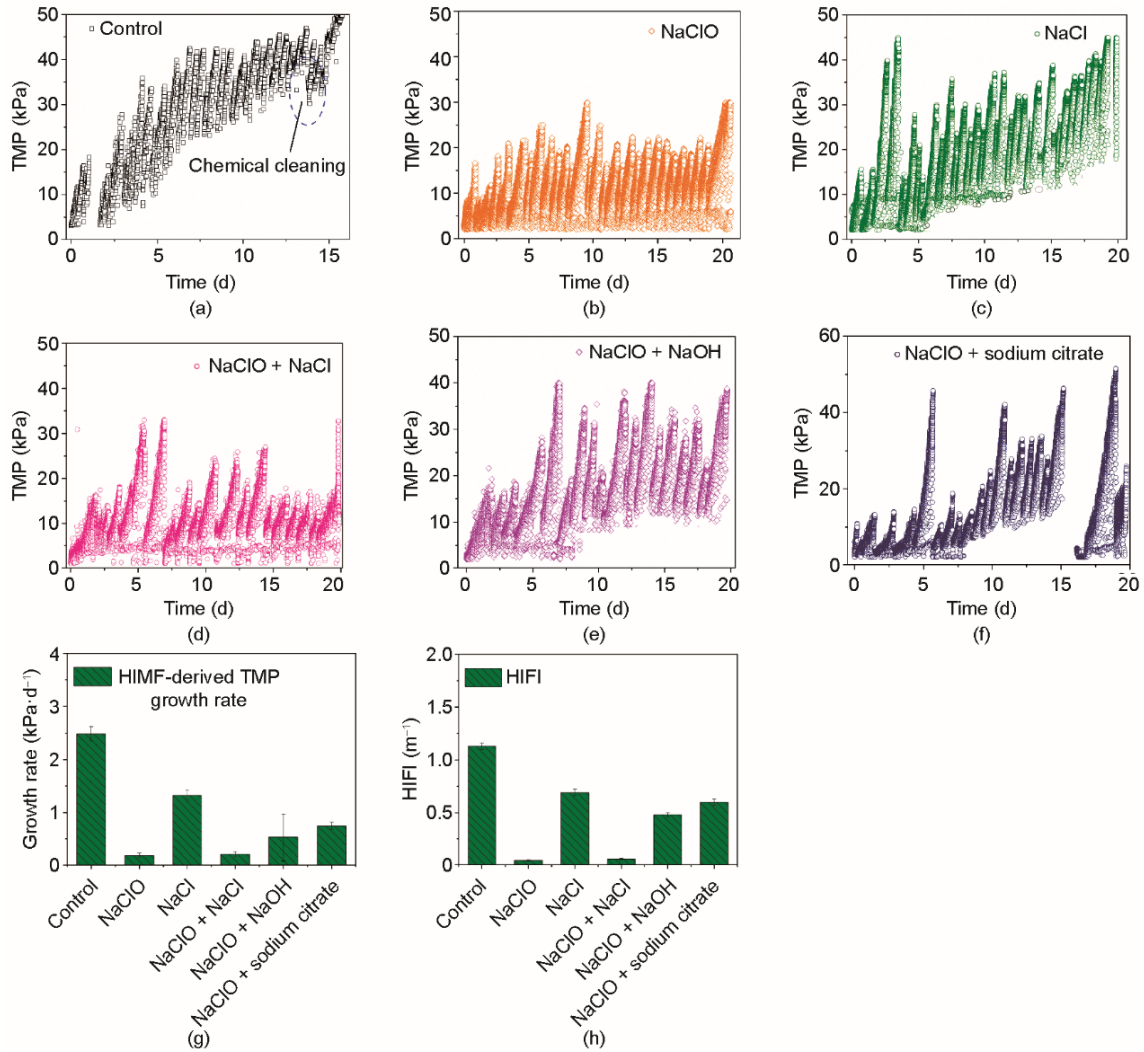


图2. 在CEB操作下, 不同化学试剂对超滤工艺TMP变化的影响。(a) 对照; (b) NaClO; (c) NaCl; (d) NaClO+NaCl; (e) NaClO+NaOH; (f) NaClO+柠檬酸钠; (g) HIMF导致的TMP增长速率; (h) HIFI。实验方案见表1 (第一阶段)。CEB过程每12 h进行一次。

超滤膜污染的控制效果优于其他常用的化学清洗剂 (如NaOH和柠檬酸) [15]。

考察了不同试剂组合 (即NaClO+NaCl、NaClO+NaOH和NaClO+柠檬酸钠) 的CEB技术对超滤膜污染的缓解效果, 实验结果如图2 (d) 所示。相比于对照组 [图2 (a)], 同时投加NaClO和NaCl的CEB工艺可有效降低HIMF; 然而, 尽管单独投加NaCl或NaClO均可显著提升CEB清洗效率并缓解膜污染, 但相比于CEB (NaClO), CEB (NaCl+NaClO) 对HIMF的缓解作用并未显著提升。相反, 采用NaClO+NaOH或NaClO+柠檬酸钠的CEB组合技术, 超滤工艺长期运行过程中, HIMF引起的TMP略有增加, 其TMP的增长速率比CEB (NaClO) 分别增加了185%和307% [图2 (g)], HIFI也显著增加 [图2 (f)], 表明在NaClO溶液中额外加入NaOH或柠檬酸钠对膜污染的控制作用具有负面影响, 这可能是由于氧

化剂和碱的组合会导致蛋白质分子 (如牛血清白蛋白) 交联, 进而增加其分子尺寸, 从而降低清洗效率[27]; 也可能是氯的氧化电位随pH值的增加而显著降低, 导致其清洁效率下降。此外, 氯氧化作用会破坏超滤膜的膜完整性, 而pH对上述过程具有显著影响; 因此, 采用CEB (NaClO) 技术控制膜污染时, 应特别注意溶液的pH值。

### 3.2. 药剂投加量对缓解膜污染的影响

3.1节表明, 在CEB工艺中, NaClO和NaCl是缓解藻类膜污染的最佳药剂。因此, 本节将考察NaCl和NaClO投加量对膜污染的影响。相比于对照组, 在CEB (NaCl) 工艺中, 当NaCl投加量较低时 ( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 对HIMF缓解效果较差 [图3 (a)]; 因此, 随着过滤的进行, HIMF逐渐形成, TMP随之增加。由于HIMF的快速形成, 过滤5 d后, 超滤工艺的TMP增加到50 kPa, 需采用

化学清洗控制膜污染。类似地，有报道指出，超滤工艺处理河水时，投加低浓度 NaCl 溶液的 CEB 工艺对膜污染无显著缓解作用[12]。

当 NaCl 投加量从  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，HIMF 明显缓解，且每次反冲洗后超滤工艺的 TMP 显著下降，这是由于较高浓度的 CEB (NaCl) 工艺可有效缓解由亲水性有机污染物和凝胶污染物引起的膜污染[14,15]。有研究指出，离子交换和凝胶层溶胀是 CEB (NaCl) 工艺缓解 HIMF 的主要机制[12]。当 NaCl 投加量从  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，HIMF 造成的 TMP 增加速率进一步下降，化学清洗周期延长至对照组的 4~5 倍[图 3 (c)]；然而，HIMF 依然不断形成，TMP 增长率速率为  $0.55 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$ 。部分研究指出，高浓度 NaCl 溶液 ( $6 \sim 12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 将导致电荷屏蔽效应，导致其对 HIMF 的缓解效果无明显提升[28]。因此，优化 NaCl 的投加量有助于提高 CEB 工艺的清洗效率和运行成本，提升对超滤工

艺处理含藻地表水时的膜污染控制效果。

相比于 CEB (NaCl)，投加  $\text{NaClO}$  ( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 可显著提升 CEB 技术对 HIMF 的控制效果，过滤前五天的 TMP 增长率显著降低[图 3 (b)]。然而，第 5~10 d，HIMF 导致的 TMP 迅速增加，然后保持稳定至实验结束，表明低剂量 CEB (NaClO) 技术难以对 HIMF 形成稳定的缓解作用。当  $\text{NaClO}$  投加量从  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，HIMF 几乎被完全抑制，每次反冲洗后 TMP 几乎恢复到初始值；整个实验过程中，HIFI 可忽略不计，TMP 保持恒定[图 3 (d)]。这是由于随着  $\text{NaClO}$  投加量的增加，有机污染物（如生物聚合物）的结构和分子量被破坏，如长分子链氧化断裂，显著降低了有机膜污染，有利于通量恢复和 TMP 降低[27]。当  $\text{NaClO}$  投加量从  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时，HIMF 造成的 TMP 增长速率仅略微有所下降，表明  $\text{NaClO}$  的最优投加量是  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外，相比于 (NaCl)，CEB ( $\text{NaClO}$ ) 技术对 HIMF 缓解效果更

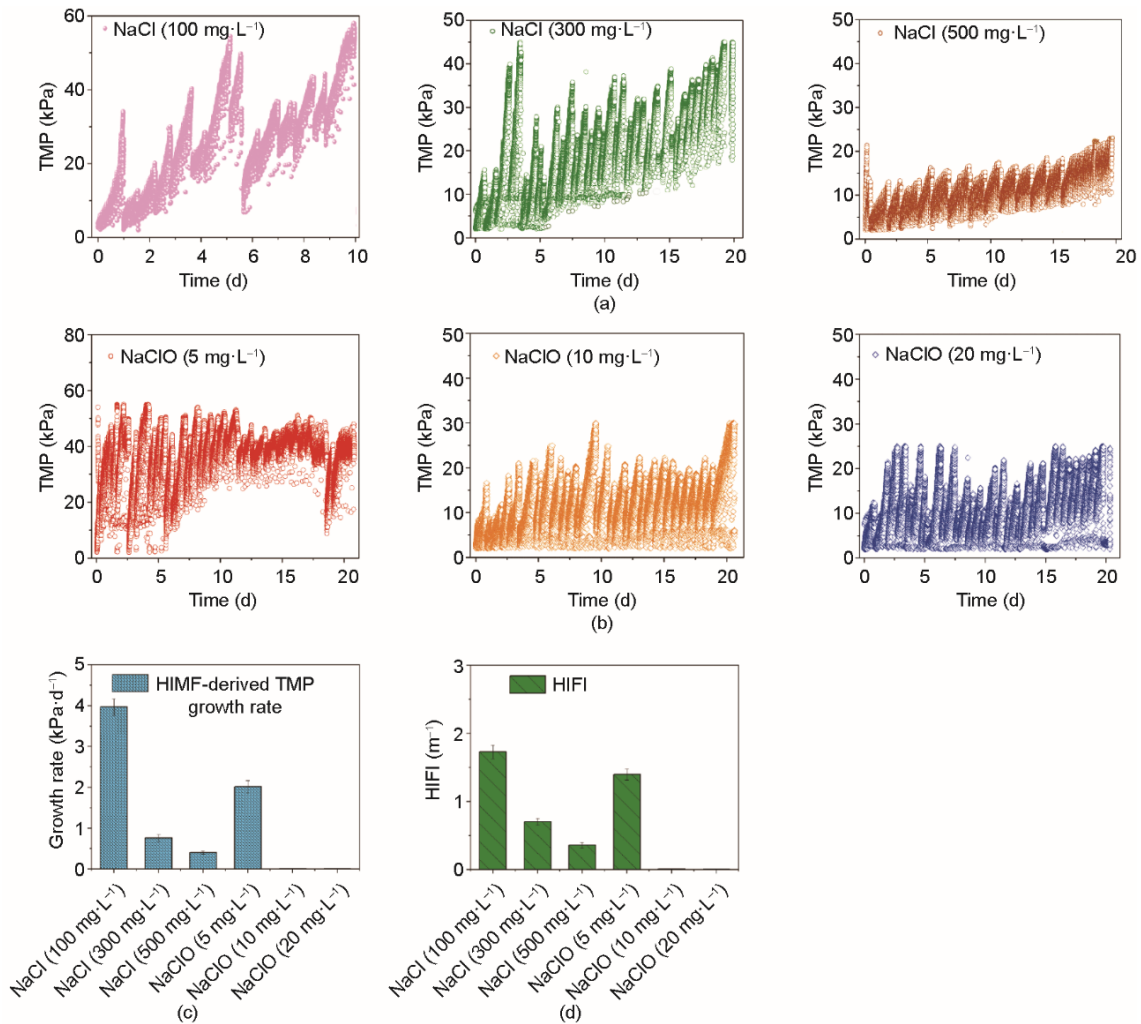


图3. NaClO和NaCl投加量对CEB缓解膜污染效果的影响。(a) NaCl；(b) NaClO；(c) HIMF导致的TMP生长速率；(d) HIFI。实验方案如表1(阶段2)所示。CEB工艺每次12 h。

佳，是缓解超滤处理含藻地表水时 HIMF 的最优策略。

### 3.3. CEB 频率对 HIMF 的影响

本节考察了中试实验条件下，CEB 频率对 HIMF 控制效果的影响 ( $\text{NaClO}$  投加量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。如图 4 所示，相比于小试实验，中试实验条件下 CEB 技术对超滤工艺膜污染控制效果更佳，每个过滤周期中 TMP 增长幅度较小且更为稳定。相比于对照组[图 4 (a)]，连续投加  $\text{NaClO}$  的 CEB 技术对 HIMF 具有显著的缓解作用，长期过滤过程中 TMP 保持恒定[图 4 (d)]。然而，连续投加  $\text{NaClO}$  的 CEB 技术会显著增加药耗，为减少  $\text{NaClO}$  的耗量，本实验考察了间歇投加  $\text{NaClO}$  的 CEB 技术对 HIMF 缓解效果的影响，投药频率为每天两次或 4 次。

相比于 CEB (连续运行)，每天进行两次 CEB 操作仍可有效控制 HIMF，超滤工艺经过 16 天连续运行，HIMF 导致的 TMP 增幅仅为  $0.3 \text{ kPa}$ ，增长率为  $0.019 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$  [图 4 (b)]。通常情况下，当 HIMF 导致的 TMP 增加到  $40 \sim 50 \text{ kPa}$  时应采用化学清洗，因此按照上述 CEB (每天两次) 及 TMP 增长速率，在藻类暴发期 (7~10 月) 可无需对超滤工艺采用额外的化学清洗措施。当 CEB 操作频率从每天两次增加到每天 4 次时，对膜污染 (如 HIMF) 的控制效果更佳[图 4 (c)]，HIMF 导致的 TMP 增长率和 HIFI 值均接近于零[图 4 (e) ~ (f)]。过滤期间，由于给

水管路维修，超滤装置停止运行两天。重新启动后，超滤工艺的 TMP 略有下降[图 4 (c)]，这是由于停机期间超滤膜表面的滤饼层变得松弛、截留在膜表面的污染物在浓度差作用下从膜表面反向扩散至水中[29]。

长期过滤过程中，超滤工艺的 TMP 保持不变，甚至略有下降。因此，在超滤处理含藻地表水时，CEB 工艺的最佳运行频率是每天两次。

### 3.4. CEB 生产实验研究

本文在实际水厂超滤工艺中，考察了间歇操作 CEB 工艺对 HIMF 的控制效果， $\text{NaClO}$  用量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，投加频次为每天两次和每天 4 次。

在生产示范实验中，当不进行 CEB 操作时，过滤两周后 HIMF 导致的 TMP 从  $13 \sim 16 \text{ kPa}$  持续上升到  $40 \sim 50 \text{ kPa}$ ，需进行化学清洗以恢复膜的渗透性。当采用间歇 CEB 操作 (每天两次) 后，超滤工艺的 HIMF 显著缓解，每次清洗后 TMP 几乎均恢复到初始值[图 5 (a) 和 (b)]。过滤 16 天后，HIMF 导致的 TMP 增幅为  $2.4 \text{ kPa}$ ，增长速率为  $0.15 \text{ kPa} \cdot \text{d}^{-1}$  [图 5 (c)]。当 CEB 操作频率增加到每天 4 次时，TMP 保持稳定[图 5 (c)]，甚至在 16 天的过滤期间略有下降[图 5 (c)]。试验期间，由于计量泵的原因，CEB 工艺停用两天，导致 TMP 明显增加；随后，重新采用 CEB 操作，TMP 下降到初始状态，进一步验证

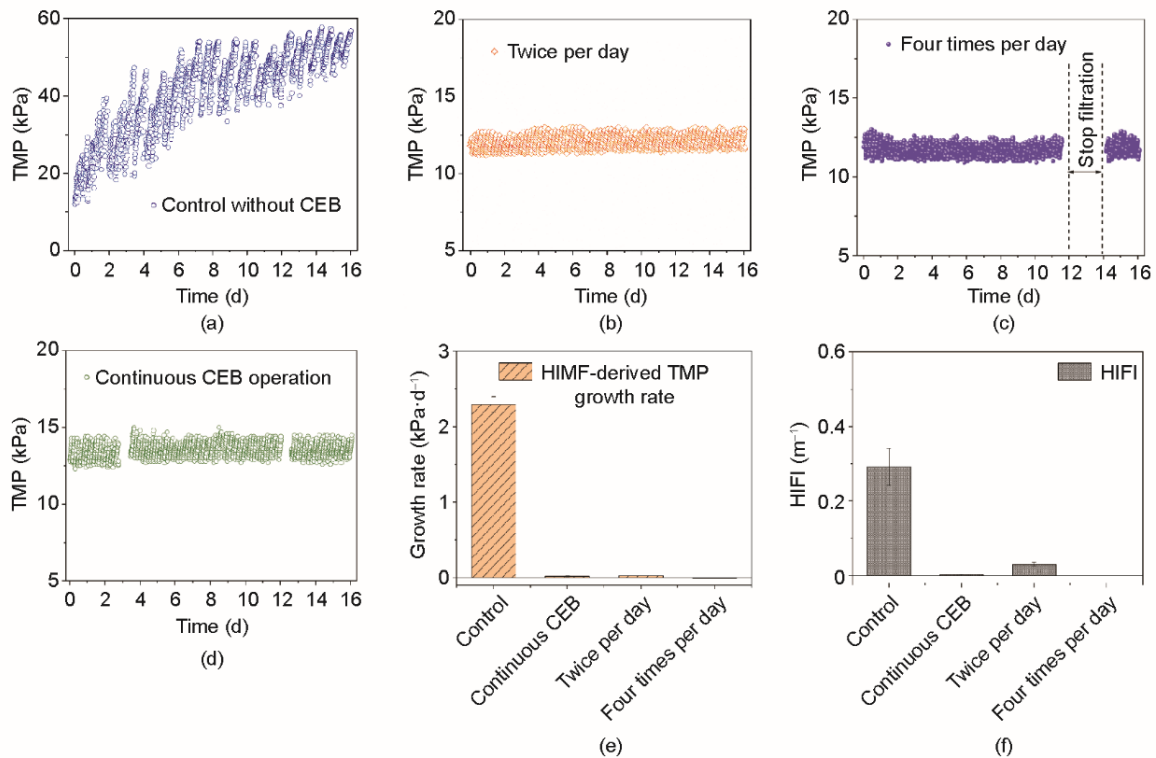


图 4. 在中试实验中，CEB ( $\text{NaClO}$ ,  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 频率对 TMP 变化的影响。(a) 对照组；(b) CEB 操作每天两次；(c) CEB 操作每天 4 次；(d) 每次反洗时均采用 CEB 操作；(e) HIMF 导致的 TMP 增长率；(f) HIFI。

了超滤工艺在处理含藻地表水时，CEB技术缓解HIMF的可行性。

### 3.5. CEB强化膜污染物去除效能

为进一步探究CEB技术对膜污染的缓解机制，考察了反冲洗废水中污染物的浓度和含量及其在膜表面的沉积量。

#### 3.5.1. 反冲洗废水中有机污染物分析

考察了应用和未应用CEB技术时，反冲洗废水中有机污染物的浓度。图6(a)表明，采用CEB技术后，反冲洗废水中TOC和DOC浓度均高于常规反冲洗，涨幅分别为 $35.4\% \pm 1.93\%$ 和 $27.5\% \pm 1.89\%$ ，表明CEB工艺可有效降低污染物在膜表面和膜孔中的积累，缓解膜污染；结合图4可知，这一发现与TMP增长率较低相吻合。部分研究指出，NaClO强化清洗可有效去除膜表面的有机污染物(如NOM和藻类衍生物)，提升通量恢复率[24,26]。

此外，采用LC-UV考察反冲洗废水中有机污染物的组成[图6(b)]。结果表明，反冲洗废水中存在多种有机污染物，包括生物聚合物、腐殖质和低分子量化合物等，其中生物聚合物和腐殖质均为膜污染的主要组成[13,30]。采用CEB技术后，反冲洗废水中有机污染物的浓度明显高于常规反冲洗，使得更多沉积在膜表面和膜孔内的生物聚合物和腐殖质被冲洗掉，这是由于NaClO氧化作用改变了生物聚合物的物理化学性质(即胶凝性、黏附性和分子量)，并诱导其功能或结构(羧基)变化[27]。

#### 3.5.2. 滤饼层中的荧光污染物

实验结束后，提取膜表面滤饼层内EPS，并通过3D EMM分析其成分。图7表明，EPS主要为色氨酸类蛋白质(峰1)和酪氨酸类芳香族蛋白质(峰2)，这两种物质均与生物聚合物有关[31,32]。采用常规反冲洗的超滤工艺，在膜表面滤饼层提取液中观察到了峰1和峰2，且强度较高，表明膜表面沉积了较多的有机污染物。当采用CEB(NaClO)技术后，峰1和峰2的强度显著降低[图7

(b)]，峰1甚至完全消失，表明CEB(NaClO)可显著降低膜表面EPS含量。研究指出，NaClO强化反冲洗可有效破坏由EPS、细菌、藻类及其碎片形成的凝胶结构，有助于恢复通量(大于80%) [24]。也有研究表明，氧化作用会破坏肽和1,4-*b*-糖苷键结构，导致EPS(如蛋白质和多糖)更容易水解，从而被清洗去除[33]。

### 3.6. 优势和未来展望

近年来，由于水体富营养化形势加剧，地表水(主要是湖泊或水库水)中藻类污染已成为一种常见问题。超滤技术对胶体、颗粒物和微生物具有高效截留作用，已被广泛应用于饮用水处理中。然而，藻类及其分泌物引起的严重膜污染问题，制约了其发展。常规化学清洗措施，如采用高浓度NaClO清洗或浸泡，会影响膜的完整性并导致大量消毒副产物形成，应谨慎采用[34]。本文发现，超滤工艺处理含藻地表水时，投加低浓度NaClO的CEB技术可有效缓解HIMF，保障超滤工艺的稳定运行。表2对比分析了水力反冲洗、化学清洗和CEB(NaClO)技术在膜污染控制、化学药剂消耗、操作和维护以及消毒副产物形成方面的优缺点[34,35]。相比于化学清洗，CEB技术采用的NaClO浓度( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )较低，且反应时间短(小于3 min)，显著降低消毒副产物的生成量，并减少高浓度NaClO反洗废水的生成。同时，CEB(NaClO)技术采用低浓度NaClO和较短的反应时间有助于保持超滤膜的完整性，并降低对管道和其他辅助设备的腐蚀作用。此外，CEB(NaClO)技术具有操作简单、维护成本低、占地面积小、易实现自动化和集成化等优势，是一种高效低耗的膜污染控制策略。

## 4. 结论

本实验考察了CEB技术对超滤工艺处理含藻地表水时膜污染的缓解作用和机制，并进行了小试、中试和生产示范实验，主要结论如下：

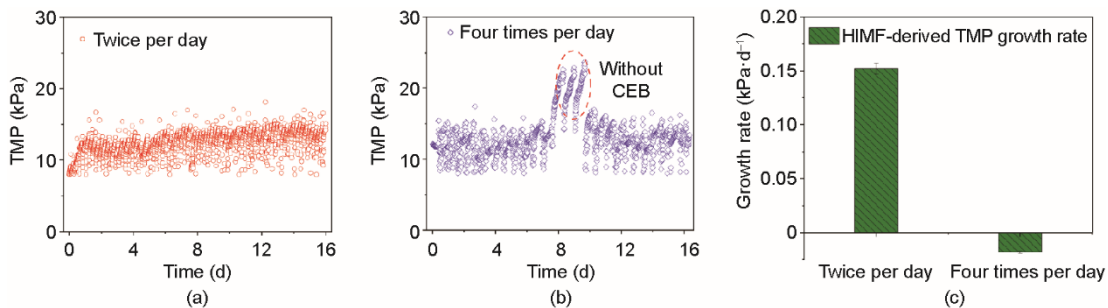


图5. 超滤处理含藻地表水生产实验中CEB(NaClO,  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )技术对TMP变化的影响。(a) 每天两次；(b) 每天4次；(c) HIMF造成的TMP增长率。



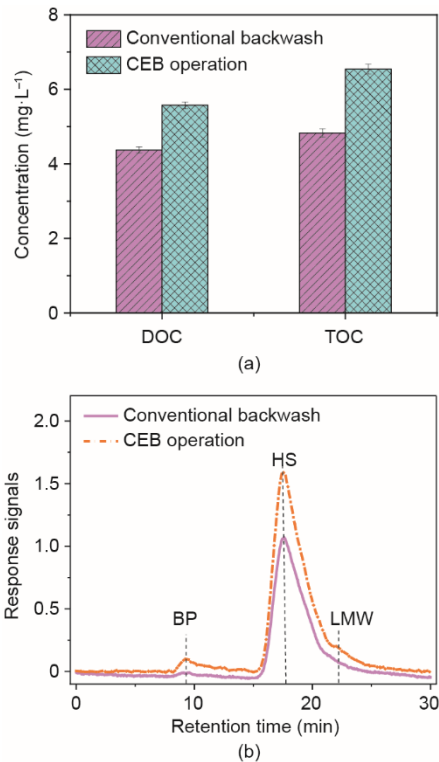


图6. (a) TOC和DOC浓度；(b)中试实验中常规反冲洗废水和CEB (NaClO, 10 mg·L<sup>-1</sup>, 每天两次)操作下反冲洗废水中有机污染物的分子量分布特性。BP: 生物聚合物, HS: 腐殖质, LMW: 低分子量化合物。

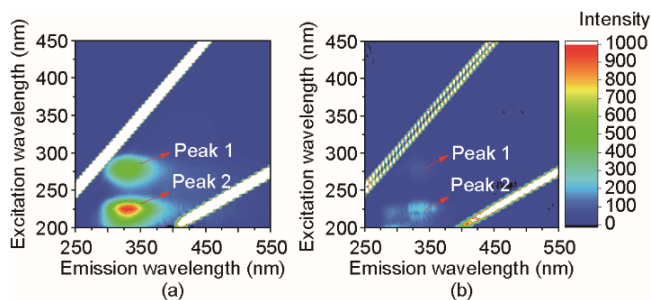


图7. 中试实验中, 沉积在膜表面滤饼层中的荧光污染物。(a) 常规反冲洗; (b) CEB (NaClO投加浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>), 投加频率为每天两次。

(1) 在处理含藻地表水时, 常规反冲洗不能有效控制膜污染, 需频繁进行化学清洗。CEB工艺可有效缓解藻源引起的HIMF, 保障超滤工艺稳定运行; NaClO是用于

CEB技术的最佳试剂, 其与其他化学药剂(如NaOH和柠檬酸钠)组合对膜污染的控制效果几乎没有提升。

(2) 当采用CEB (NaClO)操作时, 随着NaClO投加量和投加频次的增加, HIMF造成的TMP增长速率和HIFI值随之下降, NaClO的最佳投加量和投加频次分别为10 mg·L<sup>-1</sup>和每天两次。

(3) 投加NaCl的CEB工艺也有助于缓解藻类膜污染, 其最佳投加量为500 mg·L<sup>-1</sup>; 然而, 在长期过滤过程中, CEB (NaCl)并不能完全阻控HIMF的形成, TMP逐渐增加(0.55 kPa·d<sup>-1</sup>)。

(4) 与常规反冲洗相比, CEB工艺可强化膜表面有机污染物(如生物聚合物、腐殖质和蛋白质类物质)的去除效能, 降低膜表面和膜孔中有机污染物含量, 缓解膜污染。

## 致谢

感谢国家自然科学基金(51778170)、城市水资源与环境国家重点实验室(2020DX04)、黑龙江省博士后科学基金(LBH-Z19153)的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Xiaobin Tang, Tiecheng Guo, Haiqing Chang, Xiao Yue, Jinlong Wang, Haikuan Yu, Binghan Xie, Xuewu Zhu, Guibai Li, and Heng Liang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.01.013>.

表2 超滤处理含藻地表水时, 采用水力反冲洗、常规化学清洗和CEB技术控制膜污染的优缺点分析

Characteristics	Hydraulic backwashing	Chemical cleaning	CEB (NaClO)	CEB (NaCl)
Membrane fouling control	++	++++	++++	+++
HIMF control	+	++++	++++	+++
Lasting effects on HIMF control	+	-	++++	++
Chemical consumption	-	++++	++	++
Operation and maintenance	+	++++	++	++
Formation of halogenated byproducts [34–35]	-	++++	+	-

The chemical consumption and formation of halogenated byproducts were considered only for the cleaning operation during the UF process. The symbol - represent no effect; the symbols +, ++, +++, and ++++ represent weak to strong effects.

## References

- [1] Haag AL. Algae bloom again. *Nature* 2007;447(7144):520–1.
- [2] Shen Q, Zhu J, Cheng L, Zhang J, Zhang Z, Xu X. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation. *Desalination* 2011;271(1–3):236–40.
- [3] Shehata S, Badr S, Wahba S. Drinking water treatment options for eliminating freshwater algae. *Int J Environ Stud* 2002;59(6):679–88.
- [4] Ghernaout D, Badis A, Braikia G, Mataam N, Fekhar M, Ghernaout B, et al. Enhanced coagulation for algae removal in a typical algeria water treatment plant. *Environ Eng Manag J* 2017;16(10):2303–15.
- [5] Liu B, Qu F, Yu H, Tian J, Chen W, Liang H, et al. Membrane fouling and rejection of organics during algae-laden water treatment using ultrafiltration: a comparison between in situ pretreatment with Fe(II)/persulfate and ozone. *Environ Sci Technol* 2018;52(2):765–74.
- [6] Lee W, Westerhoff P. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Res* 2006;40(20):3767–74.
- [7] Liu B, Qu F, Liang H, Gan Z, Yu H, Li G, et al. Algae-laden water treatment using ultrafiltration: individual and combined fouling effects of cells, debris, extracellular and intracellular organic matter. *J Membr Sci* 2017;528:178–86.
- [8] Chang H, Liang H, Qu F, Liu B, Yu H, Du X, et al. Hydraulic backwashing for lowpressure membranes in drinking water treatment: a review. *J Membr Sci* 2017;540:362–80.
- [9] Chang H, Liu B, Yang B, Yang X, Guo C, He Q, et al. An integrated coagulation-ultrafiltration-nanofiltration process for internal reuse of shale gas flowback and produced water. *Separ Purif Tech* 2019;211:310–21.
- [10] Wang Z, Meng F, He X, Zhou Z, Huang LN, Liang S. Optimisation and performance of NaClO-assisted maintenance cleaning for fouling control in membrane bioreactors. *Water Res* 2014;53:1–11.
- [11] Li S, Heijman SGJ, Verberk JQJC, van Dijk JC. Influence of Ca and Na ions in backwash water on ultrafiltration fouling control. *Desalination* 2010;250(2):861–4.
- [12] Chang H, Liang H, Qu F, Shao S, Yu H, Liu B, et al. Role of backwash water composition in alleviating ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and the effectiveness of salt backwashing. *J Membr Sci* 2016;499:429–41.
- [13] Chang H, Liang H, Qu F, Ma J, Ren N, Li G. Towards a better hydraulic cleaning strategy for ultrafiltration membrane fouling by humic acid: effect of backwash water composition. *J Environ Sci* 2016;43:177–86.
- [14] Lee H, Amy G, Cho J, Yoon Y, Moon SH, Kim IS. Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Water Res* 2001;35(14):3301–8.
- [15] Lee S, Elimelech M. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Res* 2007;41(5):1134–42.
- [16] Chae SR, Yamamura H, Ikeda K, Watanabe Y. Comparison of fouling characteristics of two different poly-vinylidene fluoride microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using precoagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination. *Water Res* 2008;42(8–9):2029–42.
- [17] Decarolis J, Hong S, Taylor J. Fouling behavior of a pilot scale inside-out hollow fiber UF membrane during dead-end filtration of tertiary wastewater. *J Membr Sci* 2001;191(1–2):165–78.
- [18] Vial D, Doussau G, Galindo R. Comparison of three pilot studies using Microza<sup>®</sup> membranes for Mediterranean seawater pre-treatment. *Desalination* 2003;156(1–3):43–50.
- [19] Porcelli N, Judd S. Chemical cleaning of potable water membranes: a review. *Separ Purif Tech* 2010;71(2):137–43.
- [20] Yu H, Li X, Chang H, Zhou Z, Zhang T, Yang Y, et al. Performance of hollow fiber ultrafiltration membrane in a full-scale drinking water treatment plant in China: a systematic evaluation during 7-year operation. *J Membr Sci* 2020;613:118469.
- [21] Yu W, Graham NJD. Performance of an integrated granular media—ultrafiltration membrane process for drinking water treatment. *J Membr Sci* 2015;492:164–72.
- [22] Tang X, Pronk W, Ding An, Cheng X, Wang J, Xie B, et al. Coupling GAC to ultralow-pressure filtration to modify the biofouling layer and bio-community: flux enhancement and water quality improvement. *Chem Eng J* 2018;333:289–99.
- [23] Nguyen AH, Tobiasson JE, Howe KJ. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. *Water Res* 2011;45(8):2627–37.
- [24] Liang H, Gong W, Chen J, Li G. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment. *Desalination* 2008;220(1–3):267–72.
- [25] Zhai S, Zhang W, Li T, Zhang W, Lv Lu, Pan B. Sodium hypochlorite assisted membrane cleaning: alterations in the characteristics of organic foulants and membrane permeability. *Chemosphere* 2018;211:139–48.
- [26] Zhang Y, Tian J, Liang H, Nan J, Chen Z, Li G. Chemical cleaning of fouled PVC membrane during ultrafiltration of algal-rich water. *J Environ Sci* 2011;23(4):529–36.
- [27] Zhou Z, He X, Zhou M, Meng F. Chemically induced alterations in the characteristics of fouling-causing bio-macromolecules—implications for the chemical cleaning of fouled membranes. *Water Res* 2017;108:115–23.
- [28] Li S, Heijman SGJ, Verberk JQJC, Verliefdede ARD, Kemperman AJB, van Dijk JC, et al. Impact of backwash water composition on ultrafiltration fouling control. *J Membr Sci* 2009;344(1–2):17–25.
- [29] Peter-Varbanets M, Gujer W, Pronk W. Intermittent operation of ultra-low pressure ultrafiltration for decentralized drinking water treatment. *Water Res* 2012;46(10):3272–82.
- [30] Kimura K, Shikato K, Oki Y, Kume K, Huber SA. Surface water biopolymer fractionation for fouling mitigation in low-pressure membranes. *J Membr Sci* 2018;554:83–9.
- [31] Chen W, Westerhoff P, Leenheer JA, Booksh K. Fluorescence excitation – emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ Sci Technol* 2003;37(24):5701–10.
- [32] Tang X, Ding An, Qu F, Jia R, Chang H, Cheng X, et al. Effect of operation parameters on the flux stabilization of gravity-driven membrane (GDM) filtration system for decentralized water supply. *Environ Sci Pollut Res Int* 2016;23(16):16771–80.
- [33] Brodeur G, Yau E, Badal K, Collier J, Ramachandran KB, Ramakrishnan S. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme Res* 2011;2011:1–17.
- [34] Ding J, Wang S, Xie P, Zou Y, Wan Y, Chen Y, et al. Chemical cleaning of algae-fouled ultrafiltration (UF) membrane by sodium hypochlorite (NaClO): characterization of membrane and formation of halogenated by-products. *J Membr Sci* 2020;598:117662.
- [35] Wang Z, Ding J, Xie P, Chen Y, Wan Y, Wang S. Formation of halogenated byproducts during chemical cleaning of humic acid-fouled UF membrane by sodium hypochlorite solution. *Chem Eng J* 2018;332:76–84.