

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.15.003

# NaOH/PMS对MBR中空平板陶瓷膜的化学清洗特性

田家宇, 司文艳, 耿明月, 刘禧文, 高珊珊  
(河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401)

**摘要:** 膜生物反应器(MBR)的不可逆膜污染是限制其长效稳定运行的关键因素,而传统次氯酸钠(NaClO)清洗可能加剧MBR系统后续膜污染。为此,针对中空平板陶瓷膜MBR提出了一种碱活化过一硫酸盐(PMS)的免氯化学清洗方法。在PMS浓度为1.0 mmol/L和NaOH浓度为0.03 mol/L时,化学清洗效率达到70.9%,优于相同条件下NaClO的清洗效果(60.6%)。NaOH/PMS体系可优先去除膜表面多糖、蛋白质等大分子物质,并有效剥离滤饼层,从而恢复膜通量。机理分析显示,NaOH/PMS体系中起主要清洗作用的活性物种为单线态氧( $^1\text{O}_2$ )。NaOH/PMS体系的清洗液药剂成本约为1.11元/ $\text{m}^3$ ,是一种高效、清洁的陶瓷膜化学清洗方法。

**关键词:** 膜生物反应器; 平板陶瓷膜; 化学清洗; 过一硫酸盐; 碱活化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)15-0016-07

## Chemical Cleaning Characteristics of Flat-sheet Ceramic Membrane in MBR with NaOH/PMS

TIAN Jia-yu, SI Wen-yan, GENG Ming-yue, LIU Xi-wen, GAO Shan-shan  
(School of Civil and Transportation Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** Irreversible membrane fouling is the main factor limiting long-term stable operation of membrane bioreactor (MBR), and traditional sodium hypochlorite (NaClO) cleaning may exacerbate subsequent membrane fouling in MBR systems. For this reason, this study proposed a base-activated peroxymonosulfate (PMS) chemical cleaning method with no use of NaClO for hollow flat-sheet ceramic MBR. The chemical cleaning efficiency could reach 70.9% at PMS concentration of 1.0 mmol/L and NaOH concentration of 0.03 mol/L, which was higher than NaClO under the same cleaning conditions (60.6%). The NaOH/PMS system preferentially removed polysaccharides and proteins on the membrane surface, and effectively peeled off the cake layer, thus restoring the membrane flux. Mechanism analysis displayed that singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) was the major reactive species contributing to elimination of irreversible fouling during the chemical cleaning. NaOH/PMS was a highly efficient and clean chemical cleaning method for ceramic membrane, and the cost of cleaning solution was approximately 1.11 yuan/ $\text{m}^3$ .

**Key words:** membrane bioreactor; flat-sheet ceramic membrane; chemical cleaning; peroxymonosulfate; base activation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52370035); 河北省自然科学基金资助项目(E2023202064); 河北工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(220250)

通信作者: 高珊珊 E-mail: gaoshanshan2018@126.com

膜生物反应器(MBR)将生物处理工艺与膜分离技术有机结合,出水水质优异、稳定<sup>[1]</sup>,因此在过去几十年里,MBR在城镇污水、工业废水和垃圾渗滤液处理领域的应用规模迅速增大<sup>[2]</sup>。然而,由于生物处理工艺的复杂性,MBR运行过程中将不可避免地产生膜污染<sup>[3]</sup>,进而导致膜渗透性能的下降,以及运行能耗和工艺成本的增加<sup>[4]</sup>。研究人员在控制MBR膜污染方面已经做出了大量努力<sup>[5-6]</sup>,例如开发抗污膜材料、优化MBR运行条件等。上述措施在一定程度上减缓了膜污染的发生,但MBR中活性污泥对膜的污染,特别是不可逆污染是不可避免的。因此,化学清洗是恢复膜通量和维持MBR稳定运行的必要手段<sup>[7-8]</sup>。NaClO作为一种典型的化学清洗剂在实际工程中得到了广泛应用,但其会对MBR系统产生一定的负面影响,如产生大量卤代副产物、加剧后续膜污染等<sup>[9]</sup>。

近年来,中空平板陶瓷膜在MBR中表现出了良好的应用前景,不仅可取得更高的运行通量<sup>[10]</sup>,同时也具有优异的化学稳定性<sup>[11]</sup>。Sun等<sup>[12-13]</sup>比较了臭氧和NaClO对陶瓷膜MBR的在线清洗效果,发现臭氧作为强氧化剂能将生物聚合物降解为小分子物质,并抑制有毒卤代副产物的形成。但臭氧难于储存和运输,需要专用的臭氧发生器,且存在溶解度低的缺点。

近年来,过硫酸盐高级氧化技术在水处理领域受到了广泛关注,其可通过碱、热、紫外、超声、过渡金属离子等多种方式进行激活<sup>[14-16]</sup>,进而产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等多种强氧化性物种对污染物进行降解。与此同时,碱也是一种常见的化学清洗试剂,尽管单独使用时膜通量恢复率不高,但其对污染层中的有机物具有良好的溶解作用,可使污染层更为疏松,利于其他清洗剂的进入<sup>[17]</sup>。鉴于此,针对中空平板陶瓷膜MBR提出了碱/过一硫酸盐(PMS)联用化学清洗策略,系统研究了碱/PMS体系的清洗效果和污染层去除特性,并对化学清洗过程的潜在机理进行了初步探究,研究结果可为高效无氯化学清洗方法的开发以及MBR的高效稳定运行提供参考与借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂

过硫酸氢钾、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯

醌(*p*-quinone)和糠醇(FFA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯试剂。

### 1.2 MBR装置与运行

MBR装置如图1所示,陶瓷膜生物反应器有效容积为9.1 L,长×宽×高为35 cm×20 cm×13 cm。中空平板陶瓷膜以氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )为骨料制备,有效膜面积为85.8  $\text{cm}^2$ 。反应器的出水由计时器控制,运行9 min、停止1 min。在MBR的底部设置空气扩散器,通过转子流量计控制曝气量,使DO浓度保持在2~3 mg/L,单位膜面积上的曝气量约为10  $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。MBR出水口装有压力传感器和无纸记录仪,实时记录跨膜压差(TMP)的变化。MBR运行期间,膜通量控制在30  $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。反应器进水为根据文献配制的模拟生活污水<sup>[18]</sup>,主要成分为葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾,其COD、TP、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 分别为(300±30)、(3.5±0.2)、(35±0.9) mg/L。接种污泥取自天津市北仓污水处理厂二沉池,试验中污泥浓度(MLSS)维持在(8 000±500) mg/L。

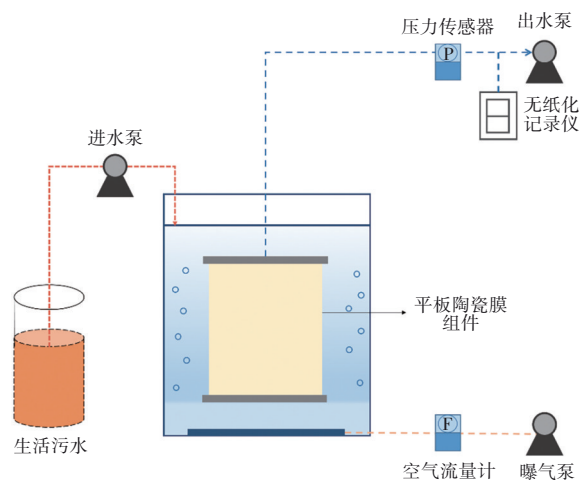


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

### 1.3 清洗

MBR运行过程中,当跨膜压差(TMP)超过80 kPa时,首先用60  $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的通量对污染陶瓷膜水力反冲洗10 min,然后用500 mL超纯水过滤,以确定物理清洗后膜的TMP值。之后,将污染膜分别浸入500 mL不同类型的清洗液中,包括0.001~0.3 mol/L的NaOH溶液、0.1~2.0 mmol/L的PMS溶液、1.0 mmol/L PMS与0.001~0.3 mol/L NaOH的组合溶液。反应1 h后,将膜从清洗液中取出,并用超纯水洗涤以除去黏附的化学物质,然后测量TMP值。

根据达西定律,利用原始膜、物理清洗膜和化学清洗膜的TMP值计算膜过滤阻力( $R$ )。

$$R = \frac{\text{TMP}}{\mu J} \quad (1)$$

式中:TMP为跨膜压差,Pa; $R$ 为膜过滤阻力, $\text{m}^{-1}$ ; $J$ 为过滤通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; $\mu$ 为25℃时水的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

将化学清洗效率(RR)定义为<sup>[19-20]</sup>:

$$\text{RR} = \frac{R_t - R_c}{R_t - R_m} \quad (2)$$

式中: $R_t$ 为物理清洗膜的过滤阻力, $\text{m}^{-1}$ ; $R_c$ 为化学清洗膜的过滤阻力, $\text{m}^{-1}$ ; $R_m$ 是膜的固有阻力, $\text{m}^{-1}$ 。

#### 1.4 表征方法

将膜样品切成3 mm×3 mm的方块进行以下分析:通过扫描电子显微镜(EVO LS15 SEM,德国)对清洗前后膜表面的微观形貌进行表征;采用接触角测量仪(Dataphysics OCA15EC,德国)对膜表面接触角进行测定;采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, INVENIO, 美国)表征清洗前后膜表面有机官能团,光谱扫描范围为4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ;采用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)对清洗前后膜表面化学元素进行分析,能量范围为0~1 350 eV。

#### 1.5 分析方法

化学清洗后,用海绵刮擦膜表面剩余污染物并转移至50 mL超纯水中。将污染物分别超声和涡旋振荡5 min,然后以4 000g离心5 min,得到上清液,进一步通过0.45  $\mu\text{m}$ 膜过滤,所得滤液用于测定总有机碳(TOC)、细胞外多糖(PS)和蛋白质(PN)。TOC由岛津TOC/TN分析仪测定,PS浓度采用蒽酮-硫酸法测定,PN浓度按改良Lowry法测定。同时使用三维荧光光谱仪(EEM, CARY Eclipse, 日本岛津)对溶解性有机物进行扫描,激发波长( $\lambda_{\text{ex}}$ )为220~450 nm,发射波长( $\lambda_{\text{em}}$ )为260~540 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 膜污染特性

随着MBR的运行,中空平板陶瓷膜污染逐渐加剧。图2显示了一个典型过滤周期内TMP随时间的变化情况。经过一定时间后,TMP增加到80 kPa以上,膜过滤阻力由 $3.3 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ (膜固有阻力)变为 $12.9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 。经过2次水力反冲洗后,膜污染阻力仅下降到 $11.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ,可逆污染占比约为10%。

以上结果表明,平板陶瓷膜MBR中形成的膜污染以不可逆污染为主,难以被物理反冲洗有效去除。

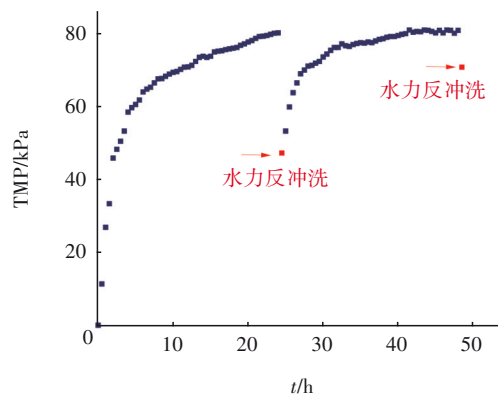


图2 TMP变化曲线

Fig.2 TMP change curve

### 2.2 化学清洗效率

在单独碱浸泡1 h的情况下,当NaOH溶液浓度为0、0.001、0.003、0.01、0.03、0.1、0.3 mol/L时,化学清洗效率分别为6.9%、24.4%、26.8%、29.8%、34.4%、32.2%、34.8%。与水浸泡相比,当NaOH浓度由0.001 mol/L增加到0.03 mol/L时,化学清洗效率大幅提高,说明碱清洗可以在一定程度上恢复污染膜的渗透通量。然而当进一步提高NaOH浓度时,化学清洗效率基本维持不变,表明单独碱洗的效果有限。

采用PMS溶液对陶瓷膜进行清洗时,随PMS浓度的增加,化学清洗效率呈先升高后降低的变化趋势。当PMS浓度为0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0 mmol/L时,化学清洗效率分别为7.9%、10.0%、13.0%、17.0%、18.5%、18.0%、16.8%。可见,单独的PMS溶液也无法取得理想的膜污染去除效果。

在PMS浓度为1.0 mmol/L的条件下,当NaOH浓度为0、0.001、0.003、0.01、0.03、0.1、0.3 mol/L时,化学清洗效率分别为18.5%、46.0%、50.1%、59.4%、70.9%、71.5%、73.6%。当NaOH浓度为0.001~0.03 mol/L时化学清洗效率得到了显著提升。由此可见,当清洗液中NaOH和PMS共存时,两者之间产生了协同作用,使得化学清洗效率大幅提高。这可能是由于NaOH的存在不仅起到了疏松泥饼层的作用,而且使得PMS得以激活,进而产生强氧化性物种实现了对不可逆污染层的有效降解。此外,当NaOH浓度进一步提高时,化学清洗效率增幅不再明显。综合考虑清洗效果和药剂用量,选定



PMS=1.0 mmol/L和NaOH=0.03 mol/L为NaOH/PMS清洗体系的最优参数。

进一步比较NaOH/PMS体系与传统NaClO的清洗效率。在与PMS相同的物质的量浓度(1 mmol/L)下,单独NaClO的化学清洗效率仅为33.7%。即使在相同的NaOH浓度(0.03 mol/L)下,NaOH/NaClO的清洗效率(60.6%)仍明显低于NaOH/PMS体系,清晰表明了后者在去除陶瓷膜不可逆污染方面具有更好的效果。

### 2.3 活性氧物种(ROS)的鉴定

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是过硫酸盐高级氧化技术中最常见的活性物种,为了解不同活性物种在化学清洗中的贡献,按照淬灭剂:氧化剂=500:1投加甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)开展了淬灭试验。甲醇可以淬灭体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,而叔丁醇的主要淬灭目标是 $\cdot\text{OH}$ <sup>[21]</sup>。如图3所示,与未加淬灭剂相比,投加MeOH和TBA后化学清洗效率基本未发生变化,这说明在NaOH/PMS体系中,不形成或形成极少量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。采用对苯醌(*p*-quinone)作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 捕获剂开展淬灭试验<sup>[22]</sup>,结果表明,在10 mmol/L对苯醌存在的情况下,膜清洗效率反而略有提高,说明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 也不是体系中的主要活性物种。

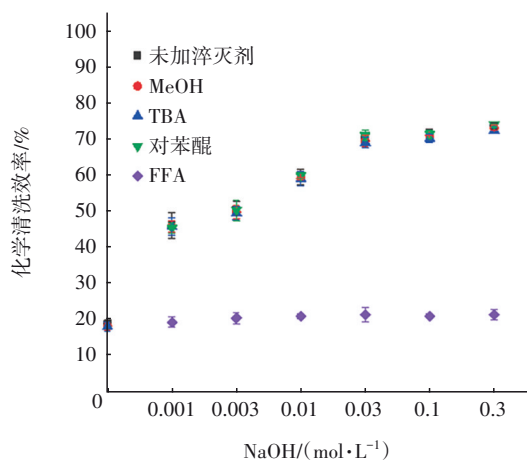


图3 活性氧物种的鉴定

Fig.3 Identification of ROS

进一步采用糠醇(FFA)作为单线态氧( $^1\text{O}_2$ )的捕获剂开展淬灭试验,在10 mmol/L糠醇存在的情况下,随着NaOH浓度由0.001 mol/L增至0.3 mol/L,膜化学清洗效率分别下降了58.1%、59.2%、64.8%、69.9%、70.8%和71.0%。为进一步确认反应体系中的活性氧物种,在PMS为1.0 mmol/L、

NaOH为0.03 mol/L条件下,以2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)作为 $^1\text{O}_2$ 的自旋捕获剂<sup>[23]</sup>进行了电子顺磁共振(EPR)试验。在EPR图谱中可以清晰观察到TEMP- $^1\text{O}_2$ 的典型三重信号峰(强度比为1:1:1)<sup>[24]</sup>,进一步证明了反应体系中 $^1\text{O}_2$ 的存在,即 $^1\text{O}_2$ 是NaOH/PMS清洗体系中的主要活性物种,其可有效降解膜表面的不可逆污染物质。

### 2.4 膜表面污染层分析

#### 2.4.1 微观形貌表征

通过SEM观察化学清洗前后膜表面滤饼层的结构变化,结果如图4所示。新膜表面平滑、洁净,可以清楚观察到均匀分布的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒。在MBR中运行之后,膜表面形成了一层致密的滤饼层,厚度高达33.4  $\mu\text{m}$ ,致使膜渗透性能下降,跨膜阻力增加。NaOH/PMS清洗对滤饼层结构产生了显著影响。当NaOH为0.001 mol/L时,膜表面出现轻微裂纹,表明滤饼层松动并开始从膜表面分裂。同时,滤饼层厚度减小至22.7  $\mu\text{m}$ 。当NaOH增加到0.03 mol/L时,陶瓷膜的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 聚集体再次暴露,从表面视角只能观察到较薄的残余滤饼层;从横截面视角可以看出,NaOH/PMS清洗后的滤饼层厚度减少到9.7  $\mu\text{m}$ 。膜表面滤饼层污染是MBR中膜污染的主要形式<sup>[25]</sup>,以上分析表明,NaOH/PMS清洗对滤饼层具有优异的去污效果。

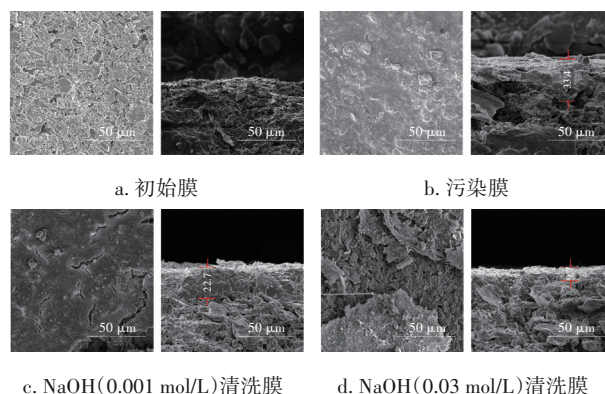


图4 化学清洗前后陶瓷膜的扫描电镜照片(每组左图为表面,右图为截面)

Fig.4 SEM images of ceramic membrane before and after chemical cleaning

采用接触角测量仪探究化学清洗前后膜表面接触角的变化。结果表明,洁净膜本身具有良好的亲水性,接触角为 $46.4^\circ \pm 0.6^\circ$ 。由于MBR中滤饼污染层具有疏水性,污染后膜的接触角增至 $84.5^\circ \pm$

1.7°。经过NaOH/PMS清洗后,膜表面接触角减小至 $60.6^{\circ} \pm 7.2^{\circ}$ 。这再次证明NaOH/PMS体系具有较好的化学清洗效果。

#### 2.4.2 表面官能团分析

采用ATR-FTIR分析清洗前后膜表面化学官能团的变化,结果表明,在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处产生明显的吸收峰,这是由羟基中O—H键的伸缩振动引起的; $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由C—H键伸缩振动所产生,代表存在多糖类物质(PS)<sup>[26]</sup>; $1\,635$ 、 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰分别是由酰胺类化合物的C=O伸缩振动(酰胺I带)和N—H弯曲振动(酰胺II带)所引起,证实了蛋白质类物质(PN)的存在<sup>[27]</sup>; $1\,033\text{ cm}^{-1}$ 处出现尖锐的吸收峰,也代表多糖类物质的存在<sup>[28]</sup>。经过NaOH/PMS清洗后,膜表面的PS和PN吸收峰明显减弱,表明膜表面的EPS成分在清洗过程中被有效去除。

#### 2.4.3 滤饼层污染物含量分析

进一步对膜表面滤饼层中的溶解性有机物(DOM)含量进行定量分析,结果如图5所示(横轴的0表示化学清洗前)。

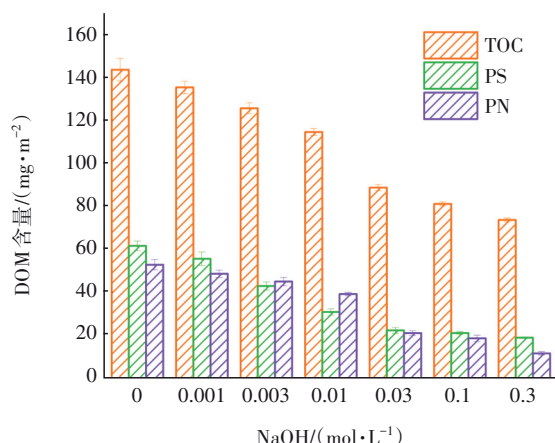


图5 膜表面滤饼层中DOM含量

Fig.5 Dissolved organic matter (DOM) content in the filter cake layer on the membrane surface

污染膜经水力反冲洗以后,其表面典型DOM指标——TOC、PS和PN的含量分别为143.7、61.6和52.8 mg/m<sup>2</sup>。随着NaOH/PMS清洗体系中NaOH浓度的升高,膜表面DOM含量逐渐下降。当NaOH浓度为0.03 mol/L时,滤饼层中的TOC下降到88.7 mg/m<sup>2</sup>,去除率为38.2%,去除效果一般;但PS和PN含量分别下降到22.2、21.0 mg/m<sup>2</sup>,去除率分别为63.9%和60.3%,这表明NaOH/PMS清洗可以优先

从滤饼层中去除多糖、蛋白质等造成膜污染的关键性大分子物质。

采用荧光光谱(EEM)表征膜表面滤饼层中的DOM,结果如图6所示。可见,污染膜的DOM呈现出两个强荧光峰,一个峰在 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=280/335\text{ nm}$ 附近,另一个在230/330 nm附近,分别对应色氨酸类物质和酪氨酸类物质。当用NaOH/PMS清洗时,随着NaOH浓度的提高,荧光峰强度逐渐降低,尤其当NaOH为0.03 mol/L时,荧光峰强度显著降低,再次证明NaOH/PMS清洗可以有效去除大分子物质。

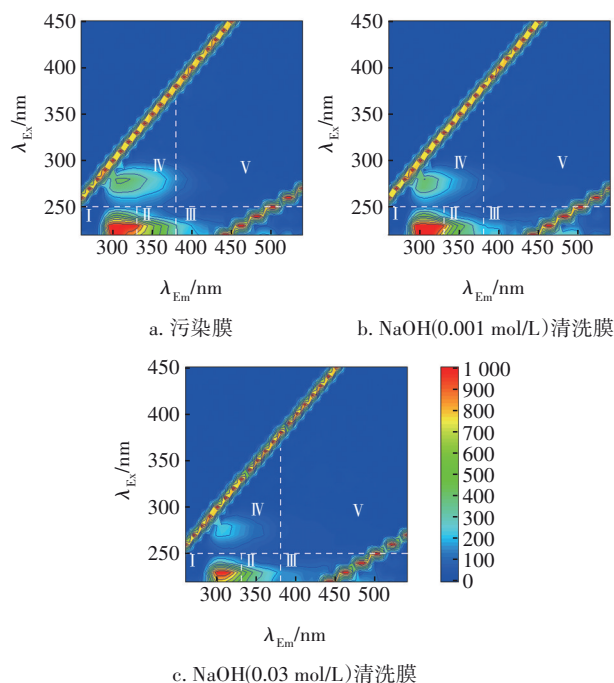


图6 膜表面滤饼层中DOM的三维荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of DOM in the filter cake layer on the membrane surface

### 3 成本分析

清洗费用主要是药剂费,因此在PMS为1.0 mmol/L和NaOH为0.03 mol/L条件下进行成本分析。工业级NaOH、PMS和NaClO的单价分别按照0.8、1.0和0.6元/kg计算,试验中清洗液体积为0.5 L,药剂消耗量分别为0.6、0.076和0.037 g,则NaOH、PMS和NaClO的药剂费用分别为0.96、0.15和0.04元/m<sup>3</sup>。可见,NaOH/PMS体系的清洗液药剂成本合计1.11元/m<sup>3</sup>,仅略高于NaOH/NaClO体系(1.00元/m<sup>3</sup>)。综合考虑清洗效果方面的差异,NaOH/PMS体系表现出较强的经济技术优势。此外,NaOH/PMS清洗的主要费用来自于NaOH,可考

考虑寻找NaOH的替代品以进一步降低清洗成本。

#### 4 结论

① 随着NaOH浓度的升高,化学清洗效率不断提升,综合考虑清洗效果和药剂用量,选定PMS为1.0 mmol/L和NaOH为0.03 mol/L为最优清洗条件。

② NaOH/PMS体系中几乎不产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,清洗过程中起主要作用的活性物种为 $^1\text{O}_2$ 。

③ NaOH/PMS体系可以有效去除膜表面多糖、蛋白质等大分子物质,剥离表面滤饼层并降低残余滤饼层厚度,进而提高膜表面亲水性,恢复膜通量。

#### 参考文献:

- [1] SONUNE A, GHATE R. Developments in wastewater treatment methods [J]. *Desalination*, 2004, 167: 55-63.
- [2] 张栋,虞鉴申,胡天天,等. 一体式平板膜生物反应器处理商场污水的运行效能及膜污染研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(8): 82-86.  
ZHANG Dong, YU Jianshen, HU Tiantian, *et al.* Research on performance and membrane fouling of integrated flat-sheet membrane bioreactor treating mall wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(8): 82-86 (in Chinese).
- [3] 毛鑫,张冰,唐和礼,等. 生物法减缓MBR膜污染的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(18): 34-41.  
MAO Xin, ZHANG Bing, TANG Heli, *et al.* Research progress of biological methods to mitigate MBR membrane fouling [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(18): 34-41 (in Chinese).
- [4] KRZEMINSKI P, LEVERETTE L, MALAMIS S, *et al.* Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 527: 207-227.
- [5] GUO X, LI C, LI C, *et al.* G-CNTs/PVDF mixed matrix membranes with improved antifouling properties and filtration performance [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(6): 1-11.
- [6] DING A, ZHAO Y, YAN Z, *et al.* Co-application of energy uncoupling and ultrafiltration in sludge treatment: evaluations of sludge reduction, supernatant recovery and membrane fouling control [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(4): 1-10.
- [7] SUN H F, LIU H, WANG S Y, *et al.* Ceramic membrane fouling by dissolved organic matter generated during on-line chemical cleaning with ozone in MBR [J]. *Water Research*, 2018, 146: 328-336.
- [8] LIU L, TIAN J, LUO C, *et al.* Research on in situ continuous off-line chemical cleaning in full-scale membrane bioreactors [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2018, 4: 186-192.
- [9] WANG H, MA D F, SHI W Y, *et al.* Formation of disinfection by-products during sodium hypochlorite cleaning of fouled membranes from membrane bioreactors [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(5): 11-18.
- [10] 俞沈晶,张亚超,洪芳. 陶瓷平板膜与PVDF中空纤维膜在MBR中的应用[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(3): 80-85.  
YU Shenjing, ZHANG Yachao, HONG Fang. Application of ceramic flat membrane and PVDF hollow fiber membrane in MBR process [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(3): 80-85 (in Chinese).
- [11] KIMURA K, UCHIDA H. Intensive membrane cleaning for MBRs equipped with flat-sheet ceramic membranes: controlling negative effects of chemical reagents used for membrane cleaning [J]. *Water Research*, 2019, 150: 21-28.
- [12] SUN H, LIU H, WANG S, *et al.* Ceramic membrane fouling by dissolved organic matter generated during on-line chemical cleaning with ozone in MBR [J]. *Water Research*, 2018, 146: 328-336.
- [13] SUN H, LIU H, HAN J, *et al.* Chemical cleaning-associated generation of dissolved organic matter and halogenated byproducts in ceramic MBR: ozone versus hypochlorite [J]. *Water Research*, 2018, 140: 243-250.
- [14] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [15] SONG H R, YAN L X, WANG Y W, *et al.* Electrochemically activated PMS and PDS: radical oxidation versus nonradical oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 8-18.
- [16] GHANBARI F, MORADI M. Application of

- peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41–62.
- [17] DING W J, CHEN M, ZHOU M, *et al.* Fouling behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane by polyvinyl alcohol (PVA) and chemical cleaning method [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(12): 3018–3026.
- [18] TANG S, LI J, ZHANG Z, *et al.* Comparison of long-term ceramic membrane bioreactors without and with in-situ ozonation in wastewater treatment: Membrane fouling, effluent quality and microbial community [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 788–799.
- [19] MUÑOZ-AGUADO M J, WILEY D E, FANE A G. Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117 (1/2) : 175–187.
- [20] ZHANG X W, DU A J, LEE P, *et al.* Grafted multifunctional titanium dioxide nanotube membrane: separation and photodegradation of aquatic pollutant [J]. Applied Catalysis B—Environmental, 2008, 84(1/2): 262–267.
- [21] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [22] QI C, LIU X, MA J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2016, 151: 280–288.
- [23] ZENG Z, KHAN A, WANG Z, *et al.* Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure–performance relationship [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125425.
- [24] LIU X, QU F, GAO S, *et al.* Stability improvement of  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  for peroxymonosulfate activation by trace Mn doping [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146291.
- [25] SHI J, WANG J, YANG S, *et al.* Membrane fouling and influencing factors of a submerged commercial ceramic flat membrane bioreactor in treatment of coal chemical wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111510.
- [26] DU X, WANG Y, QU F, *et al.* Impact of bubbly flow in feed channel of forward osmosis for wastewater treatment: flux performance and biofouling [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 1047–1058.
- [27] BAO X, WU Q L, TIAN J Y, *et al.* Fouling mechanism of forward osmosis membrane in domestic wastewater concentration: role of substrate structures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 262–273.
- [28] WANG X H, YUAN B, CHEN Y, *et al.* Integration of micro-filtration into osmotic membrane bioreactors to prevent salinity build-up [J]. Bioresource Technology, 2014, 167: 116–123.

作者简介:田家宇(1979–),男,河北廊坊人,工学博士,教授,主要研究方向为膜法水处理技术、污水深度处理与资源化、饮用水安全保障。

E-mail:tjy800112@126.com

收稿日期:2024-03-04

修回日期:2024-03-25

(编辑:李德强)

推进地下水超采综合治理,  
复苏河湖生态环境