

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.03.011

MBR工程长期运行中的膜清洗效果和膜性能变化

林静芳¹, 张新颖¹, 张莉敏², 陈美香², 游丽燕², 陈鸣²,
薛杰春²

(1. 福州大学 环境与安全工程学院, 福建 福州 350108; 2. 福建海峡环保集团股份有限公司, 福建 福州 350014)

摘要: 为了探究膜生物反应器(MBR)工程长期运行中不同使用年限和清洗方案对膜性能的影响,对3个MBR工程中膜现有清洗效果进行评价,并对膜丝进行机械强度、接触角、红外光谱等方面的测试分析。结果表明,3个MBR工程中的膜经恢复性清洗后,膜表面的有机污染物和无机污染物仍有部分残留,其中运行时间最长(5年)的洋里四期MBR中膜的有机污染清洗效果较差,膜表面絮体纤维残留较多;无机污染元素主要是Ca、Fe,柠檬酸对含Fe元素的无机污染物具有较好的去除效果。膜使用时间增加和膜老化可能造成膜的机械强度下降;膜清洗频率对膜机械性能有一定影响,清洗剂会破坏膜表面的亲水性改性剂,导致膜亲水性能下降。

关键词: 膜生物反应器; 化学清洗; 膜性能

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0067-07

Membrane Cleaning Effect and Membrane Performance Change in MBR Projects during Long-term Operation

LIN Jing-fang¹, ZHANG Xin-ying¹, ZHANG Li-min², CHEN Mei-xiang²,
YOU Li-yan², CHEN Ming², XUE Jie-chun²

(1. College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Haixia Environment Protection Group Co. Ltd., Fuzhou 350014, China)

Abstract: To explore the effects of different service life and cleaning schemes on membrane performance in membrane bioreactor (MBR) projects during long-term operation, the existing membrane cleaning effect in three MBR projects was evaluated, and the mechanical strength, contact angle, infrared spectrum and other aspects of the membrane were analyzed. Some organic and inorganic foulants still remained on the membrane surface of the three MBR projects after recovery cleaning. Among them, MBR in phase IV project of Yangli WWTP which had the longest operation time (5 years), had a poor organic fouling cleaning effect, and there were more floc fiber residues on the membrane surface. The inorganic foulants were mainly Ca and Fe, and citric acid had a good removal effect on inorganic foulants containing Fe element. The mechanical strength of the membrane might decrease with the increase of the service time and membrane aging. The membrane cleaning frequency had a certain influence on the mechanical

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52000035); 福建省自然科学基金资助面上项目(2018J01759); 校企合作横向课题(00601911)

通信作者: 张新颖 E-mail: xyz_8471@163.com

properties of the membrane, and cleaning agent would destroy the hydrophilic modifier on the membrane surface, resulting in the decrease of membrane hydrophilicity.

Key words: membrane bioreactor; chemical cleaning; membrane performance

膜生物反应器(MBR)因其出水水质稳定、安全性高、无污泥膨胀、占地面积小、操作管理简单等优势^[1-2],被广泛应用于城镇污水的处理。但膜污染和膜老化问题一直都是MBR工艺在实际工程长期运行中的限制性因素。多年来,国内外学者在膜污染机理和膜清洗方案优化等方面进行了大量的研究^[3-5],但是多局限于实验室规模和短期运行。事实上,随着膜使用年限的增加,在大规模工程的实际运行中往往出现更为复杂的问题,给污水处理厂带来了严重的困扰。因此对实际MBR工程进行长期追踪调研十分必要。笔者对福州市2座大型城镇污水处理厂中的3个MBR工程进行了长期追踪调研,针对MBR工程中不同使用年限的膜系统的清洗方案进行了效果评价,同时探究了膜的长期使用和清洗对膜性能的影响。

1 工程概况

洋里污水处理中心(简称洋里)是福建省规模最大的城市污水处理厂,其二期和四期工程均采用A²/O-MBR工艺,洋里四期工程于2015年投入使用至今,设计处理能力为20×10⁴ m³/d,洋里二期工程于2018年提标改造完成并投入使用,设计处理能力为15×10⁴ m³/d。祥坂污水处理厂(简称祥坂)于2018年提标改造后采用A²/O-MBR工艺,设计处理能力为9×10⁴ m³/d。

1.1 MBR工程的膜系统

3个MBR工程均采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜组件,膜孔径为0.04 μm,以PVDF为基础膜材料,经过亲水化处理,水接触角由改性前的90°左右降为40°~60°。膜系统的基本情况见表1。

表1 MBR工程中膜系统的基本情况

Tab.1 Basic information of membrane system in MBR projects

项目	膜池数/组	单组尺寸/(m×m)	有效水深/m	每组膜架数/个	膜片数/(片·膜架 ⁻¹)
洋里四期	48	13.4×2.6	4.3	8	80
洋里二期	24	20.3×3.3	4.3	12	76
祥坂	16	15.0×2.6	4.1	9	84

1.2 MBR工程的膜清洗方案

3个MBR工程中膜系统的清洗方案均包括维护性清洗(MC)和恢复性清洗(RC)。其中,3个MBR工程的膜系统维护性清洗方式相同:加350 mg/L次氯酸钠3 min+静置3 min+吹扫2 min;然后,加350 mg/L次氯酸钠1 min+静置2 min+吹扫2 min,重复5次。洋里四期、洋里二期、祥坂的膜清洗频率分别为1、1、1~2次/d。

恢复性清洗方案会根据膜实际运行状况、曝气池污泥浓度和膜使用年限进行调整。2018年8月—2019年8月期间,3个MBR工程采用的膜恢复性清洗方案如表2所示。

表2 MBR工程中膜系统的恢复性清洗方案

Tab.2 Restorative cleaning scheme for membrane system in MBR projects

项目	时间	清洗方式	清洗频率
洋里四期	2018年10月—2019年1月	1 353 mg/L次氯酸钠+0.5%氢氧化钠(浸泡24 h),0.5%柠檬酸(浸泡24 h)	2个月1次
	2019年3月—2019年6月	1 353 mg/L次氯酸钠+0.5%氢氧化钠(浸泡24 h),人工清洗后再用1%柠檬酸浸泡24 h	
	2019年8月	2 500 mg/L次氯酸钠+0.4%氢氧化钠(浸泡24 h)	
洋里二期	2019年1月	1 800 mg/L次氯酸钠+0.2%氢氧化钠(浸泡48 h),0.5%柠檬酸(浸泡48 h)	半年1次
祥坂	2019年1月	1 400 mg/L次氯酸钠+0.25%氢氧化钠(浸泡24 h)	2~3个月1次
	2019年3月	2 500 mg/L次氯酸钠+0.25%氢氧化钠(浸泡24 h),1.5%柠檬酸(浸泡24 h)	
	2019年6月	2 880 mg/L次氯酸钠+0.24%氢氧化钠(浸泡24 h),1.0%柠檬酸(浸泡24 h)	

1.3 MBR工程膜运行情况

对3个MBR工程中膜系统的运行条件进行了

统计。洋里四期:膜运行通量为17.00 L/(m²·h),吹扫风量为2.70 m³/(h·片)(标准状态下,下同),上层

和下层膜片过滤面积均为 20 m²;洋里二期:膜运行通量为 16.70 L/(m²·h),吹扫风量为 2.75 m³/(h·片),上层和下层膜片过滤面积分别为 20、22 m²;祥坂:膜运行通量为 16.80 L/(m²·h),吹扫风量为 2.75 m³/(h·片),上层和下层膜片过滤面积分别为 20、22 m²。

透水率是膜系统实际运行过程中反映通量的重要参数,计算方法如下:

$$K = J/TMP \quad (1)$$

式中:K为透水率,L/(m²·h·kPa);J为膜通量,L/(m²·h);TMP为跨膜压差,kPa。

分别选取洋里四期、洋里二期和祥坂的1个膜池,2018年8月—2019年8月期间其透水率随时间的变化情况如图1所示。3个MBR工程的运行条件类似,其中,洋里四期的膜运行年限最长,整体透水率较低。

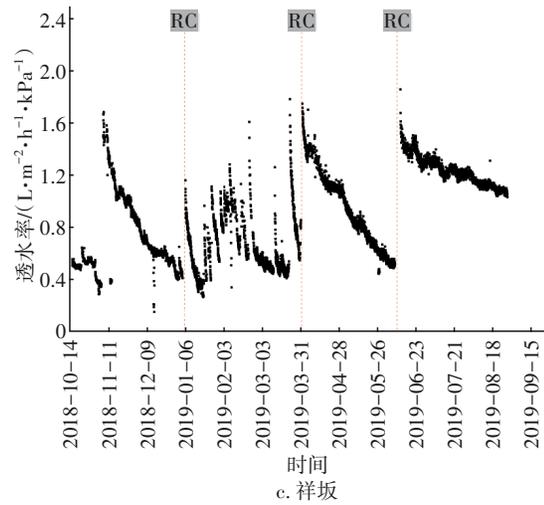
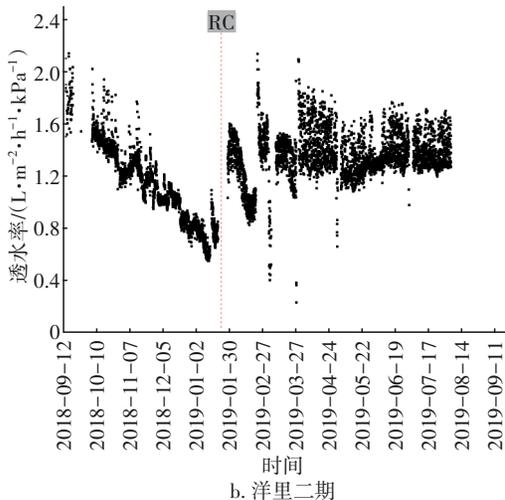
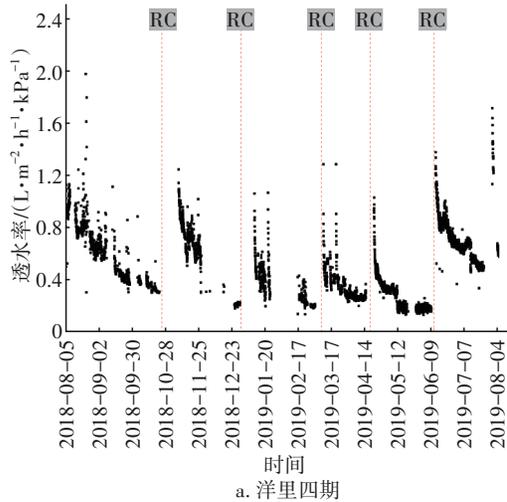


图1 MBR工程中膜的透水率变化

Fig.1 Change of water permeability rate of membrane in MBR projects

2 材料与方法

2.1 膜丝取样方法

以3个MBR工程的膜池中间位置的膜架作为采样点,将上下层膜架分为12个采样区域,如图2所示。在工程现场恢复性清洗前,从每个区域采集2根完整长度的膜丝,采集的膜丝用自封袋保存,及时送回实验室。在工程现场恢复性清洗后,以同样的方法采集膜丝。采集的膜丝用于膜表面残余污染物含量分析试验,以考察膜恢复性清洗效果。

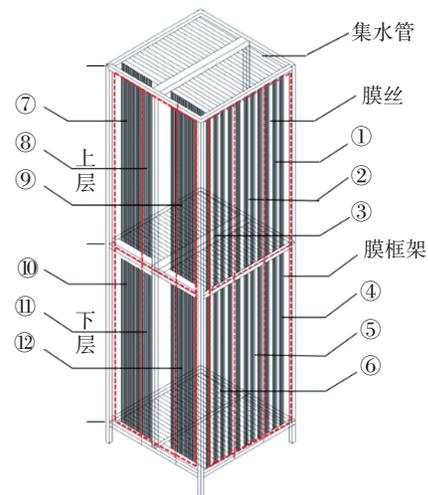


图2 膜丝采样点示意

Fig.2 Schematics of membrane filament sampling points

此外,对恢复性清洗前后的膜丝进行膜表面形貌分析,通过观察膜表面污染物的残留情况直观地反映清洗效果;对恢复性清洗后的膜丝进行机械性

能、膜表面接触角、膜表面红外光谱分析等表征,探究长期运行中膜的清洗效果和膜性能变化。

2.2 分析测试方法

2.2.1 实验室化学清洗方法

将采集的恢复性清洗前后的膜丝在实验室内进行进一步的化学清洗,通过对比洗脱液成分,考察工程恢复性清洗效果。将膜丝样品放入烧杯中用2 880 mg/L次氯酸钠和0.24%氢氧化钠溶液浸泡24 h,收集碱洗液进行分析;然后再用清水浸泡2 h,之后加入1.0%柠檬酸溶液浸泡24 h,收集酸洗液进行分析。上述清洗方法与祥坂MBR工程目前所用的恢复性清洗方案一致。用膜丝上污染物的去除率 R 表征清洗方案的清洗效果。

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (2)$$

式中: C_1 和 C_2 分别为恢复性清洗前后膜丝的清洗液中污染物浓度, mg/m^2 。

2.2.2 膜丝形貌分析

采用扫描电镜(SEM)观察清洗前后的膜和未使用的新膜,以表征膜清洗前后的形貌变化。样品待测前先用2.5%戊二醛进行固定,然后用超纯水洗净,冷冻干燥12 h,然后对样品进行喷金^[6],最后将样品置于电镜下观测。

2.2.3 洗脱液分析

对实验室化学清洗的洗脱液进行成分分析和含量测定。利用总有机碳分析仪测定洗脱液中的总有机碳(TOC)浓度,进而表征洗脱液中的有机污染物含量;用电感耦合等离子体发射光谱仪测定洗脱液中Mg、Ca、Fe、Al元素的浓度,从而表征洗脱液中的无机污染物含量。

2.2.4 机械性能分析

采用万能材料试验机对膜丝进行力学测试。采集清洗后的膜丝,裁剪成长度为150 mm的样品,调节万能试验机两 endpoint 距离为100 mm,将样品固定好后进行拉伸,拉伸速率为50 mm/min,直至膜丝断裂。每个膜丝样品取5个不同部位的试样进行测试,计算其算术平均值。

2.2.5 膜表面接触角分析

水接触角是判定样品表面亲疏水性能的重要参数之一。将膜丝样品在蒸馏水中浸泡干净后,轻轻剖开,在40℃下烘干4 h,取出压平粘贴到干净的玻璃板上,将玻璃板放置在接触角测定仪中。用蒸

馏水以静态坐滴法测定样品的水接触角,用来考察膜的亲水性,每个样品测3次取平均值^[7]。

2.2.6 红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)外接ATR附件,对膜表面官能团进行分析,光谱范围为4 000~600 cm^{-1} 。在分析前采用真空冷冻干燥仪对膜丝样品进行冷冻干燥。

3 结果与讨论

3.1 膜清洗效果评价

3.1.1 清洗前后膜内外表面电镜分析

采用扫描电镜观察3个MBR工程恢复性清洗前后的膜内外表面,发现清洗前膜外表面主要附着污泥和一些絮状纤维,而膜内表面主要附着污泥;清洗后,膜外表面的污染物大部分被去除,膜内表面孔道得到较大的恢复。其中,清洗后洋里四期的膜外表面有较多絮体纤维残留[见图3(a)],而洋里二期和祥坂的膜外表面的絮体纤维基本被去除,这可能是由于洋里四期的运行时间最长,混合液中的絮体纤维不断积累,在膜丝上附着缠绕紧密,较难去除。另外,通过对比发现,清洗后洋里四期的膜内表面的污染物残留最多[见图3(b)],孔道恢复效果较差,不可逆污染程度较为严重。

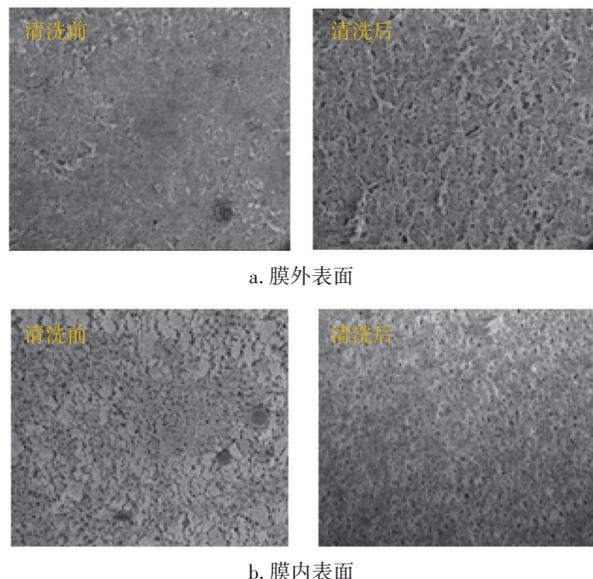


图3 洋里四期恢复性清洗前后膜表面的扫描电镜图片
Fig.3 SEM images of membrane surface before and after recovery cleaning in phase IV project of Yangli WWTP

3.1.2 膜表面残余污染物含量分析

膜表面污染物主要为有机物和Ca、Mg、Al、Fe

等元素组成的无机物,工程上通常采用酸洗和碱洗来去除。在本研究中,清洗前后膜表面污染物的残余情况如图4所示。从图4(a)~(c)可以看出,通过实验室的柠檬酸清洗后,恢复性清洗前膜丝样品的酸洗液中Ca、Fe元素含量较高,说明膜表面Ca、Fe元素形成的无机污垢较多,其中洋里的膜表面Fe元素含量较高,这是由于前端工艺中投加的絮凝剂含有铁盐;另外,经柠檬酸清洗后,Fe元素的去除率最高,说明柠檬酸对含Fe元素的无机污染物具有较好的去除效果;祥坂的膜丝样品总体酸洗效果较差,无机物去除率较低。从图4(d)可以看出,3个MBR工程恢复性清洗后的膜表面均有有机物残留,其中洋里四期的膜清洗效果最差,这可能与洋里四期的膜使用时间最长、表面絮体纤维较多有关。对比图4(a)~(c)与图4(d)可以看出,恢复性清洗前膜丝洗脱液中的有机物含量远高于无机物含量,说明有机污染在膜污染中占主要部分。此外,恢复性清洗后膜丝的洗脱液中仍残留部分有机污染物和无机污染物,说明工程上的恢复性清洗并不能完全去除膜表面的污染物。

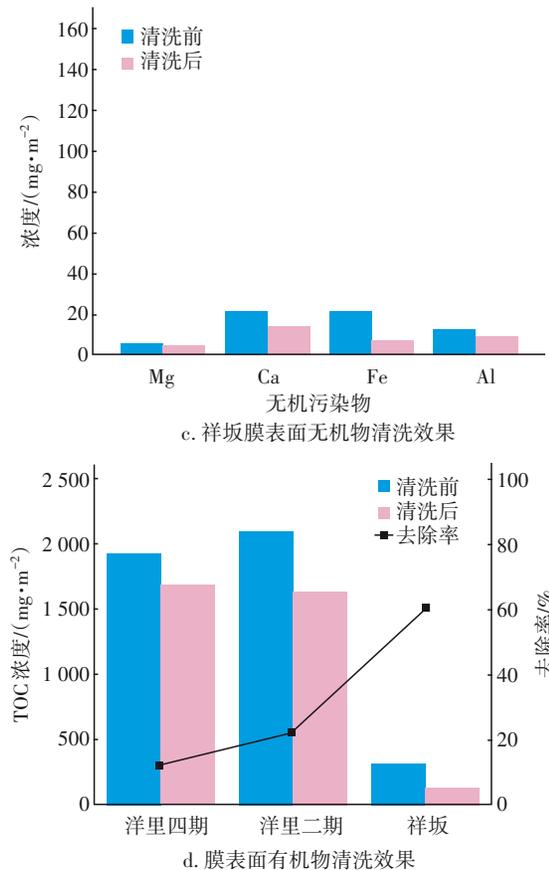
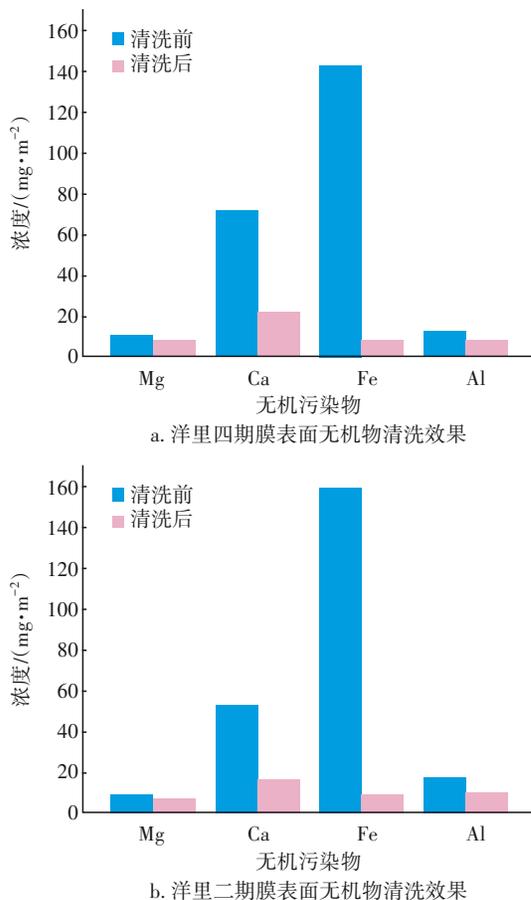


图4 清洗前后膜表面污染物残余情况

Fig.4 Residual condition of foulants on membrane surface before and after cleaning

3.2 膜性能的变化

3.2.1 膜丝机械性能的变化

采集3个MBR工程使用过的膜丝进行机械性能测试,与新膜进行对比,探究其拉伸强度和伸长率的变化,结果见图5。可见,使用过的膜丝的断裂拉伸强度和伸长率与新膜相比均呈下降趋势,说明膜丝使用后其机械性能有损伤。王旭亮等^[8]研究发现,PVDF超滤膜易被酸碱腐蚀而变性,膜的拉伸强度和伸长率随之减小。次氯酸钠和酸、碱对膜丝都会造成损害,加速膜老化。洋里四期在运行了5年以后,其膜丝的断裂拉伸强度和伸长率均明显低于洋里二期和祥坂(运行时间均为2年左右),说明随着使用年限的增加,碱性和氧化性清洗剂对超滤膜有持续的破坏作用^[9],膜丝老化程度增加,导致膜丝韧性降低、变脆,更容易断丝,这是造成洋里四期断丝现象比洋里二期和祥坂严重的原因。对比洋里二期和祥坂的膜丝机械强度可知,两者的拉伸强度相近,但是祥坂的膜丝伸长率略低于洋里二期,说

明祥坂膜丝较洋里二期的韧性更差、更脆。虽然洋里二期和祥坂的膜使用年限相近,但是祥坂的维护清洗频率和恢复性清洗频率高于洋里二期,说明清洗剂浓度和清洗频率对膜丝的机械性能有较大影响。

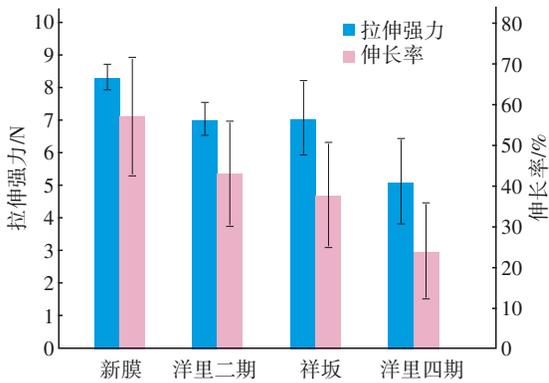


图5 中空纤维膜丝的机械性能对比

Fig.5 Comparison of mechanical properties of hollow fiber membrane filaments

3.2.2 膜丝亲疏水性的变化

对3个MBR工程中使用的膜丝和新膜进行接触角测定,探究膜丝亲疏水性的变化。3个MBR工程中使用的PVDF中空纤维超滤膜均通过添加亲水性试剂来增强膜表面的亲水性,水接触角由改性前的 90° 左右降为 $40^\circ\sim 60^\circ$ 。一般,小于 90° 的接触角称为亲水接触角,大于 90° 的接触角称为疏水接触角^[10]。接触角越小,说明膜丝表面的亲水性越好。经测定,新膜、洋里四期、洋里二期和祥坂膜丝的接触角分别为 60.8° 、 65.0° 、 85.7° 和 76.1° 。可以看出,洋里二期和祥坂的膜丝接触角比新膜增大较多,这是由于化学清洗导致亲水性添加剂析出,膜表面亲水性降低。洋里四期的膜丝接触角较小,亲水性与新膜接近,这可能是因为经过化学清洗剂较长时间的破坏,膜表面亲水性添加剂全部析出,而后化学清洗剂对PVDF膜进一步破坏,从而导致膜孔径变大、膜表面毛细孔作用增强,亲水性反而增强,这与Loh等^[11]研究结果一致。张阳^[12]的研究也表明,随着NaClO清洗强度的增加,PVDF膜表面水接触角呈先上升后下降的趋势,亲水性添加剂析出是影响膜表面亲水性的主要因素。

3.2.3 膜丝表面官能团的变化

通过红外光谱分析表征膜表面官能团的变化,结果见图6。可以看出,新膜呈现典型的PVDF特征

光谱, $1\ 175\text{ cm}^{-1}$ 处为C—F振动, 876 cm^{-1} 处为C—C骨架振动, $2\ 960\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₃伸缩振动, $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 870\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂—伸缩振动^[13]。与新膜对比,使用后的膜在 $3\ 330\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了新的吸收峰,该峰对应的是O—H伸缩振动,为有机物的化学键^[7],说明这些有机物是造成膜污染的原因之一;在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处为C=O键吸收峰,是膜表面添加的一些亲水性物质^[9],对于使用过的膜丝,该峰都出现了明显的减弱,说明清洗剂对亲水性添加剂有一定的破坏,洋里四期的膜表面该峰几乎消失,表明膜表面亲水性添加剂破坏严重。该结果与接触角数据基本一致,进一步说明洋里四期的膜表面亲水性添加剂已经析出。

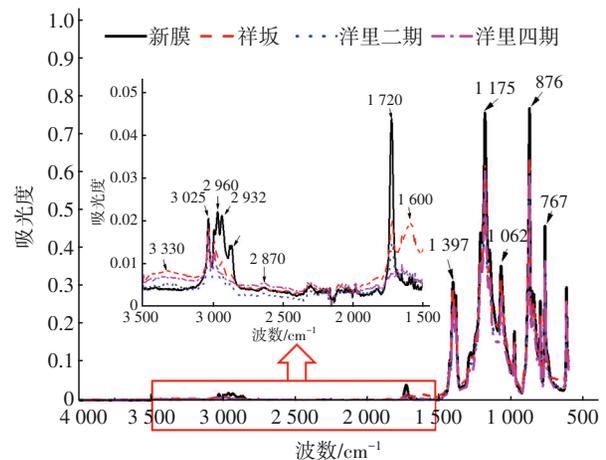


图6 膜表面的傅里叶红外光谱

Fig.6 FTIR spectrum of membrane surface

4 结论

① 所调研的3个MBR工程现有的膜清洗方案能够去除部分污染物,使膜通量在一定程度上恢复;恢复性清洗后,膜表面的有机污染物和无机污染物均仍有部分残留;洋里四期的膜清洗效果较差,表面絮体纤维残留较多;无机污染元素主要是Ca、Fe,柠檬酸对含Fe元素的无机污染物具有较好的去除效果,祥坂的膜总体酸洗效果较差。

② 对比不同使用年限的膜性能变化发现,随着使用时间的增加,膜的机械强度下降;膜清洗频率对膜机械性能有一定影响,清洗频率增加在一定程度上会加速膜老化,使膜丝韧性变差,更脆,更容易发生断丝现象。

③ 长期的清洗会导致膜的亲水改性物质析出,造成膜的疏水性增加;当膜的亲水性添加剂全

部析出后,清洗剂会进一步损伤膜表面,造成膜的通透性增加,膜的亲水性亦增加。

参考文献:

- [1] NEOH C H, NOOR Z Z, MUTAMIM N S A, *et al.* Green technology in wastewater treatment technologies: integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283:582-594.
- [2] 胡苗苗,洪俊明,李尚惠,等. 碱度对膜生物反应器硝化过程和膜污染的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4711-4716.
HU Miaomiao, HONG Junming, LI Shanghui, *et al.* Effect of influent alkalinity on nitrification and membrane pollution of membrane bioreactor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(10): 4711-4716 (in Chinese).
- [3] 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.
- [4] GUO Y F, SUN P C, WEI J F. New insight into the fouling behavior of hydrophobic and hydrophilic polypropylene membranes in integrated membrane bioreactors [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(24): 3159-3168.
- [5] 泰佳,苏齐,白桦. 北方某水厂超滤膜化学清洗方式优化研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(1): 38-42.
TAI Jia, SU Qi, BAI Hua. Optimization of chemical cleaning method for ultrafiltration membrane in a waterworks in North China [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(1): 38-42(in Chinese).
- [6] 胡以松. A²O-MBR污水处理系统中膜污染物质和行行为解析[D]. 西安:西安建筑科技大学,2013.
HU Yisong. Analysis of Membrane Foulants and Fouling Behaviors in an A²O-MBR System for Wastewater Treatment[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013(in Chinese).
- [7] 周超超. 中空纤维膜接触角测试及亲水性研究[D]. 天津:天津工业大学,2014.
ZHOU Chaochao. Measurement of Contact Angle and Hydrophilicity of Hollow Fiber Membrane[D]. Tianjin: Tiangong University, 2014(in Chinese).
- [8] 王旭亮,潘献辉,张艳萍. 酸碱腐蚀对中空纤维超滤膜力学性能的影响[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(17): 89-92.
WANG Xuliang, PAN Xianhui, ZHANG Yanping. Effects of acid and alkali corrosion on mechanical properties of hollow fiber ultrafiltration membrane [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(17): 89-92 (in Chinese).
- [9] 刘璟言,卢小艳,朱燕茹,等. 酸碱及氧化剂对聚偏氟乙烯超滤膜老化的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(8): 25-30.
LIU Jingyan, LU Xiaoyan, ZHU Yanru, *et al.* Effect of different chemical cleaning agents on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(8): 25-30 (in Chinese).
- [10] 祝振鑫. 膜材料的亲水性、膜表面对水的湿润性和水接触角的关系[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(2):1-4.
ZHU Zhenxin. Hydrophilicity, wettability and contact angle[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(2):1-4(in Chinese).
- [11] LOH C H, WANG R. Insight into the role of amphiphilic pluronic block copolymer as pore-forming additive in PVDF membrane formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 446: 492-503.
- [12] 张阳. 饮用水处理中化学清洗对超滤膜性能影响及性能调控研究[D]. 天津:天津大学,2017.
ZHANG Yang. The Effects of Chemical Cleaning on the Performance of Ultrafiltration Membranes in Drinking Water Treatment and the Control Methods[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017(in Chinese).
- [13] GREGORIO R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 3272-3279.

作者简介:林静芳(1995-),女,福建龙岩人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:linjingfangyx@163.com

收稿日期:2020-07-16

修回日期:2020-12-19

(编辑:刘贵春)