

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.16.018

浸没式MBR油脂污染离线清洗方法和经济性研究

马传净¹, 刘海园¹, 杨德强^{2,3}

(1. 北京碧水源科技股份有限公司, 北京 102206; 2. 太原碧水源水务有限公司, 山西太原 030000; 3. 太原市城市排水管理中心, 山西太原 030000)

摘要: 某地下污水处理厂采用AAO+MBR处理工艺, 针对该污水厂频繁离线洗膜以及洗膜后跨膜压差短期内快速升高的问题, 首先对膜污染物类型和膜结构进行了表征分析, 着重研究了油脂污染膜丝的离线清洗方法, 发现先用柠檬酸+十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浸泡, 然后用NaClO+CTAB浸泡效果最佳, 并分析了该离线膜清洗方法的经济效益。

关键词: 膜生物反应器; 油脂污染; 离线清洗; CTAB

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)16-0105-05

Study on Off-line Cleaning Method and Economy of Grease Pollution in Immersed Membrane Bioreactor

MA Chuan-jing¹, LIU Hai-yuan¹, YANG De-qiang^{2,3}

(1. Beijing Origin Water Environmental Technology Co. Ltd., Beijing 102206, China; 2. Taiyuan Origin Water Water Co. Ltd., Taiyuan 030000, China; 3. Taiyuan Urban Drainage Management Center, Taiyuan 030000, China)

Abstract: An underground sewage treatment plant adopts AAO and MBR treatment process. Aiming at the problem of frequent off-line membrane washing and the rapid rise of transmembrane pressure after membrane washing, the pollutant types and membrane structure are characterized and analyzed firstly, focusing on the off-line cleaning method of grease contaminated membrane filaments. It is found that the soaking effect of citric acid and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) before NaClO and CTAB is the best, and the economic benefits are analyzed for the off-line membrane washing method.

Key words: membrane bioreactor; grease pollution; off-line cleaning; CTAB

目前, 污水处理行业主要采用AAO(包括传统和改良型)、氧化沟、SBR、曝气生物滤池(BAF)、膜生物反应器(MBR)等工艺, 其中MBR是一种将膜分离与生物技术有机结合的污水处理技术^[1], 能够有效进行固液分离, 保证良好的出水水质, 具有污泥浓度范围广、剩余污泥量少、建筑占地面积小等优势^[2]。同时, 国家及各省出台的出水水质标准逐步提高, 从《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级B标准到地表水类IV类标准(TN≤10 mg/L), 使得MBR工艺在新建和提标改造方

面获得了更大的发展空间^[3-4]。

然而, 浸没式MBR设备长时间运行, 膜通量会降低, 跨膜压差会增大, 若在线清洗不能使其恢复, 则面临着离线洗膜的问题。不同进水水质会造成不同的膜污染, 不同的污染需采取不同的清洗方式^[5-7], 从而导致运行费用差别较大。

针对某地下污水处理厂膜组件被少量油脂污染、离线清洗不彻底、产水量难以保持的情况, 围绕进水和膜污染特征进行了离线洗膜效果和经济学性的试验研究。

1 地下污水处理厂概况

该地下污水厂采用AAO+MBR工艺,流程见图1。设计处理规模为 $12 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,共分东、西两区,每个区域设10个廊道,每个廊道安装10个膜组器,共计200组。东、西区各配有一套膜组器离线清洗的设备和酸池、碱池、清洗池。该厂收集管网为雨污合流,来水主要为市政污水和少量的餐厨废液,其中餐厨废液来自上游未正式运行的餐厨废水处理厂,废液主要水质:pH为5.40,COD为12400 mg/L,氨氮为591 mg/L,总氮为822 mg/L,总磷为118 mg/L,动植物油为172 mg/L。未经处理的废水直接排入管网,最终导致油脂在膜丝表面聚集。

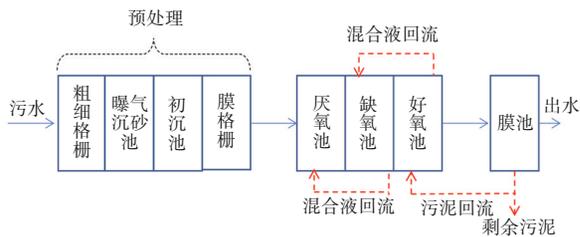


图1 污水处理厂的处理工艺路线

Fig.1 Process route of the wastewater treatment plant

2 膜污染分析

2.1 膜丝取样

膜丝取样遵循膜组器、膜组件、膜丝均随机的原则,针对产水量较低、跨膜压差较大的廊道进行污染膜丝分散性随机取样,每根1 m左右,共计5根。

2.2 膜丝表面表征

采用扫描电子显微镜(SEM)进行污染膜丝表面的表征(见图2)。

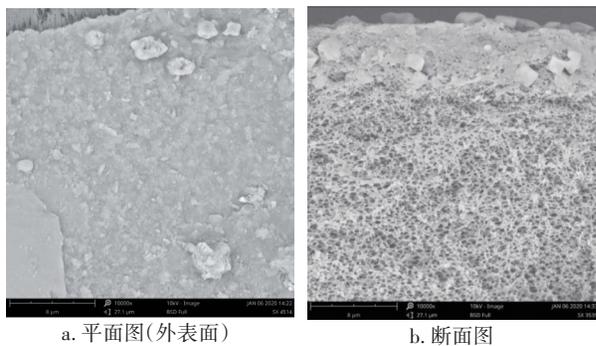


图2 污染膜丝电镜表征

Fig.2 Electron microscopic characterization of contaminated membrane filaments

可见污染层较厚,致密且相对平整,明显为无

机颗粒和有机凝胶复合污染。另外,通过断面图可以看出,接近表面的孔内有部分颗粒和凝胶,因此判断膜污染为有机和无机复合污染。

2.3 无机污染物成分检测

随机取1 m长膜丝,通过硝酸(浓度为20%,10 mL)酸解,利用发射光谱法(ICP)测试污染无机成分,其中Fe为287.2 mg/L,Al为5.3 mg/L,Mg为31.6 mg/L,Ca为1049.5 mg/L,Si为11.9 mg/L。可见,主要无机污染物为钙类和铁类物质。

2.4 污染膜丝通量测定

膜通量(Flux)是指单位时间内通过单位膜面积的物质的量。计算公式如下:

$$\text{Flux} = Q / (A \cdot t) \quad (1)$$

式中:Flux为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;Q为取样体积, L ;A为膜面积, m^2 ;t为运行时间,h。

正常情况下,新膜的纯水通量为 $2000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上(范围值)。对污染膜丝进行通量测试(结果见图3),其纯水通量很低,并且相差较大,通量范围为 $200 \sim 670 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,平均通量为 $372 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,可见膜污染很严重且不均匀。污染不均匀主要是因为膜组件上下两端膜丝活动空间小,振动幅度小,极易堆积污染物。

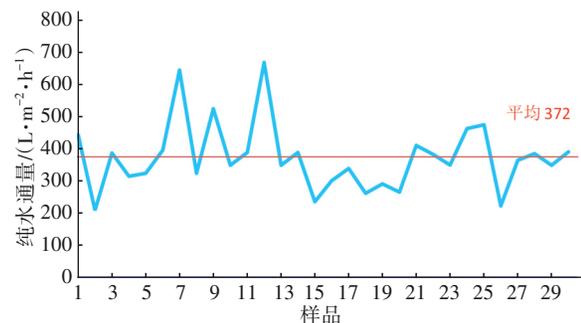


图3 污染膜丝的纯水通量

Fig.3 Pure water flux of contaminated membrane filament

3 离线洗膜方法研究

该污水厂离线洗膜采用的药剂有液体NaClO(10%)、液体柠檬酸(30%)、固体十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(99.9%)。进行离线药剂浸泡前,需要人工将膜组件表面的积泥冲洗干净,以免对药剂产生不必要的消耗。同时,为了保证药剂浸泡效果,每天需补充原始添加药剂的1/20~1/10,具体还要结合膜污染的程度确定。酸池按照10~15 d、碱池按照

7~10 d 药剂分别排空置换一次,纯水池按照 2~3 d 排空置换一次。膜组器采用静置浸泡,未使用曝气等搅拌措施。

3.1 先碱后酸清洗效果分析

洗膜方法:先用 5 000 mg/L 的 NaClO 溶液浸泡 20 h,然后用 2% 柠檬酸溶液浸泡 22 h,随机取膜丝 5 根,测试 10 个膜样品的纯水通量,结果见图 4。

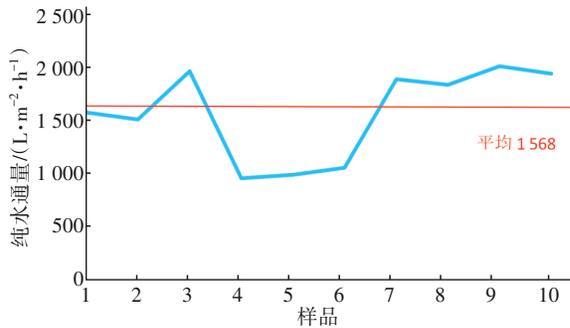


图 4 先碱后酸浸泡后膜丝的通量

Fig.4 Flux data of membrane filament using alkali before acid soaking

由图 4 可见,采用先碱后酸的方法对膜丝污染物的清洗有效果,但膜丝的通量没有完全恢复,并且膜丝清洗效果不均,微孔仍有污堵情况。鉴于该污水厂膜丝无机污染较严重,为了保证膜丝各个部位清洗彻底,采用先酸后碱的方式进一步测试。

3.2 先酸后碱清洗效果分析

洗膜方法:先用 2% 柠檬酸溶液浸泡 22 h,然后用 5 000 mg/L 的 NaClO 溶液浸泡 20 h,随机取膜丝 5 根,测试 10 个膜样品的纯水通量,结果如图 5 所示。

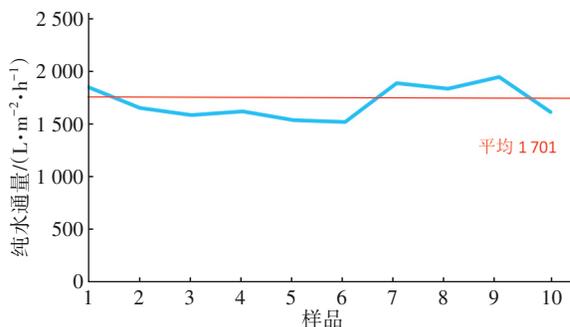


图 5 先酸后碱浸泡后的膜丝通量

Fig.5 Flux data of membrane filament using acid before alkali soaking

从图 5 可以看出,先酸后碱能够均衡去除无机和有机污染物,保证整根膜丝各段的清洗效果基本一致。但是该清洗方法仍无法使膜通量完全恢复,

考虑油脂污染的存在,后面通过添加表面活性剂 CTAB 进行清洗效果的测试。

3.3 酸+CTAB、碱+CTAB 清洗效果分析

3.3.1 不同洗膜方法的效果

方法①:用 2% 柠檬酸+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 22 h,测试膜丝的纯水通量。

方法②:先用 2% 柠檬酸+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 22 h,然后用 5 000 mg/L 的 NaClO+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 20 h,测试膜丝的纯水通量。

方法③:先用 2% 柠檬酸溶液浸泡 22 h,然后用 5 000 mg/L 的 NaClO+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 20 h,测试膜丝的纯水通量。

方法④:先用 1% 柠檬酸+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 22 h,然后用 5 000 mg/L 的 NaClO+0.2% 的 CTAB 溶液浸泡 20 h,测试膜丝的纯水通量。

随机取膜丝 5 根,测试 5 个膜样品的纯水通量,不同清洗方法对应结果见图 6。

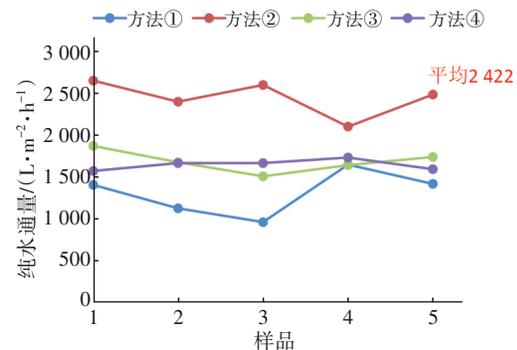


图 6 不同清洗方法对应的膜丝通量

Fig.6 Flux data of membrane filaments with different cleaning methods

如图 6 所示,对比方法①和②,单独采用酸+CTAB 清洗,膜通量只能恢复到正常值的 1/2 左右。对比方法②和④,可以看出柠檬酸的浓度对清洗效果影响较大。通过对比方法②和③可知,酸和碱同时加 CTAB 时清洗效果更好,主要是因为 CTAB 作为大分子表面活性剂,能够有效去除油脂,并且提高清洗药剂的渗透性,保证污染物去除率。经综合分析,采用方法②进行膜组器清洗,膜通量基本可以恢复到新膜水平。因此该污水厂均采用该方法进行离线清洗。

3.3.2 膜清洗后电镜表征

通过电镜照片对比可以看出,清洗后膜丝表面污染物已消失,基本清洗干净(见图 7)。

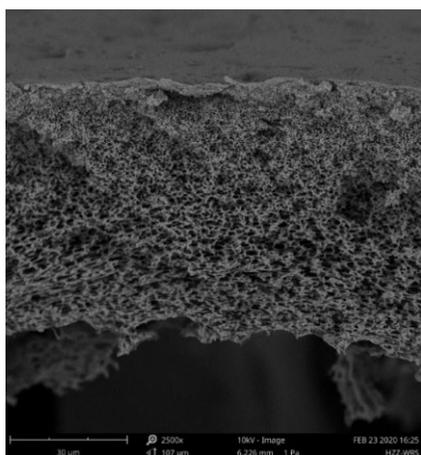


图7 污染膜丝清洗后断面

Fig.7 Sectional view of contaminated membrane filament after cleaning

3.3.3 膜清洗前后外观对比

离线清洗前,整个膜组件污染严重,上下两端积泥较多,洗膜前膜丝均呈黄色,表面用手触摸略带油渍。离线洗膜后,膜丝恢复为白色。

3.3.4 膜清洗前后比通量的变化

跨膜压差(TMP)即膜丝内外两侧的压力差,一般是通过泵的抽吸形成负压,即MBR固液分离的传质驱动力,同时也可用于表征膜污染的程度。

$$TMP = p_{表} - \rho g \Delta h \quad (2)$$

式中:TMP为相对跨膜压差,kPa; $p_{表}$ 为压力变送器读数,kPa; ρ 为混合液密度, kg/m^3 ; g 为重力加速度, $9.8 m/s^2$; Δh 为液面与压力变送器之间的液位差,m。

比通量是膜通量和跨膜压差绝对值的比值(用K表示),用于反映膜的透水性能。

$$K = Flux / |TMP| \quad (3)$$

离线洗膜后1#~10#廊道比通量变化见图8。

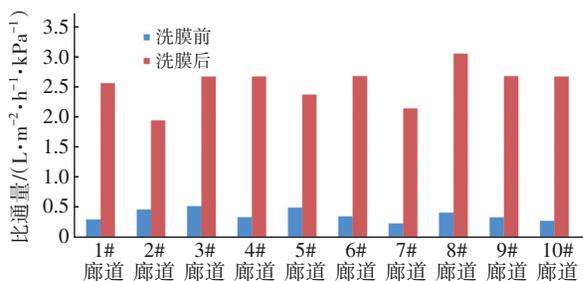


图8 离线洗膜前后比通量对比

Fig.8 Comparison of specific flux before and after off-line membrane washing

选择污水厂1#~10#廊道进行离线洗膜前后对

比,跨膜压差和流量变化如表1所示。

表1 离线洗膜前、后TMP和流量对比

Tab.1 Comparison of TMP and flow before and after off-line membrane washing

廊道序号	清洗前		清洗后	
	跨膜压差/kPa	最大流量/ $(m^3 \cdot h^{-1})$	跨膜压差/kPa	最大流量/ $(m^3 \cdot h^{-1})$
1	-38	180	-8	326
2	-38	280	-11	340
3	-37	305	-8	340
4	-44	235	-8	340
5	-41	323	-9	340
6	-43	240	-8	341
7	-34	127	-10	341
8	-35	230	-7	340
9	-34	180	-8	341
10	-41	180	-8	340

由表1可知,离线洗膜后跨膜压差都能恢复到-10 kPa左右,并且最大产水量也达到了设计要求,平均通量为 $21.1 L/(m^2 \cdot h)$ (此为实际运行通量,与纯水通量不同),平均比通量为 $2.6 L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$ 。

在随后一年内,上游餐厨废水处理厂已调试后正常运行,该污水厂膜组器保持规律性在线清洗。每周用 $1\ 000 \sim 2\ 000 mg/L$ 的次氯酸钠溶液进行一次维护性清洗,每半年用2%的柠檬酸溶液进行一次在线洗膜,两种冲洗药量以注满单个廊道内所有膜组件为宜,并保持静止浸泡30 min。同时,根据膜比通量的下降情况,每1~2个月进行一次原位在线恢复性清洗。首先将单个廊道污泥排空,再用中水CIP泵反冲洗膜组器,至池体运行液位,曝气20 min,随后用浓度为 $2\ 000 \sim 4\ 000 mg/L$ 的次氯酸钠溶液进行在线清洗,后续操作与每周洗膜相同。

1#廊道膜组器的运维情况见图9。

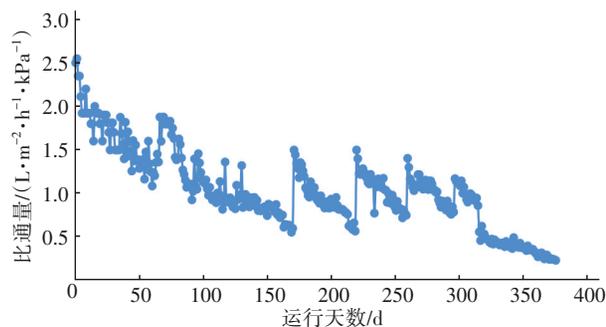


图9 1#廊道膜组器运行比通量变化情况

Fig.9 Change of operating specific flux of membrane module in 1# gallery

由图9可以看出,比通量(K)前6个月下降速率

明显,后面趋于平缓。当运行至第320天时,比通量低于 $0.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,在线药液清洗无法恢复,需要进行离线洗膜。

4 经济分析

MBR的离线清洗费用主要由人工费和药剂费组成,其中纯水冲洗使用中水,无需考虑此项费用。

① 人工费:500元/(人·d)(由于是地下污水厂,作业环境相对恶劣),共6人,总洗膜周期为100 d,则总人工费为30万元。

② 药剂费:酸池按照12 d重新配液一次,碱池按照8 d重新配液一次计。柠檬酸总用量约250 t,单价2 800元/t,共计70万元;NaClO总用量265.8 t,单价690元/t,共计18.34万元;CTAB总用量1.727 t,单价73 000元/t,共计12.6万元。总药剂费合计约101万元。

由此可知,膜离线清洗总费用约为131万元,折合成本为 $0.03 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。

5 结论

根据地下污水厂浸没式MBR工艺的运行特点,针对存在无机污染、有机污染和少量油脂综合污染的膜,离线清洗的有效方式是先利用2%柠檬酸+0.2%CTAB溶液浸泡22 h,然后用5 000 mg/L的NaClO+0.2%的CTAB溶液浸泡20 h。通过此离线洗膜方法,该污水厂MBR系统运行达到了理想效果。为了保证膜运行性能的长久性,除了考虑在线药剂清洗外,还要对进水水质进行综合监测,对污泥浓度和曝气强度等运行指标进行合理的控制。

该污水处理厂膜组器离线清洗周期原来是2次/a,此次洗膜后将近一年内未再离线清洗,可见此次清洗的效果较理想,大概节约运营成本131万元/a。

参考文献:

- [1] WEF Mop 36. Membrane Bioreactors [M]. US: WEF Press and McGraw-Hill, 2011.
- [2] 曹相生,孙延芳,孟雪征. 浸没式MBR工艺的设计要点分析[J]. 中国给水排水, 2016, 32(8): 33-36.
- CAO Xiangsheng, SUN Yanfang, MENG Xuezheng. Key design considerations for immersed membrane

bioreactor [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(8): 33-36(in Chinese).

- [3] 高海英,邓磊,侯晓庆,等. MBR工艺在西安草滩污水处理厂中的应用[J]. 中国给水排水, 2020, 36(8): 63-68.
- GAO Haiying, DENG Lei, HOU Xiaoqing, et al. Application of MBR in Caotan wastewater treatment plant in Xi'an Economic Development District [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(8): 63-68(in Chinese).
- [4] 王春晖,邓磊,王春,等. AAO+MBR工艺用于污水处理厂提标改造[J]. 中国给水排水, 2017, 33(16): 79-81.
- WANG Chunhui, DENG Lei, WANG Chun, et al. Application of AAO + MBR process in upgrading project of wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(16): 79-81(in Chinese).
- [5] 张颖瑜,何可人. 不同清洗方式清洗MBR膜的效果对比[J]. 净水技术, 2014, 33(2): 120-123.
- ZHANG Yingyu, HE Keren. Effect comparison of different cleaning methods on MBR [J]. Water Purification Technology, 2014, 33(2): 120-123(in Chinese).
- [6] 苗子昂. 浸没式MBR化学清洗方式研究[J]. 时代农机, 2017, 44(8): 105-106.
- MIAO Zi'ang. The research on chemical cleaning method of immersed membrane bioreactor [J]. Hunan Agricultural Machinery, 2017, 44(8): 105-106(in Chinese).
- [7] 刘纪成,陈春生,文剑平,等. 循环清洗技术在MBR离线化学清洗中的应用[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(S1): 228-232.
- LIU Jicheng, CHEN Chunsheng, WEN Jianping, et al. Application of circular cleaning in off-line chemical cleaning for membrane bioreactors [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(S1): 228-232(in Chinese).

作者简介:马传净(1988-),男,河北南宫人,硕士,工程师,研究方向膜法水处理应用。

E-mail:961189890@qq.com

收稿日期:2023-01-03

修回日期:2023-03-24

(编辑:衣春敏)