

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.013

# 广州市某净水厂MBR膜丝检测及清洗优化

王郑伟<sup>1</sup>, 刘广波<sup>1</sup>, 陈泽滨<sup>2</sup>, 梁腾和<sup>2</sup>, 荣宏伟<sup>1,3</sup>, 魏春海<sup>1,3</sup>

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市净水有限公司, 广东 广州 510630; 3. 广东省水质安全及污染控制工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

**摘要:** 为解决某净水厂MBR中空纤维超滤膜清洗效果欠佳问题,采集膜丝开展了机械强度、孔径分布、清水通量等全面检测,分析污染成因,优化清洗剂及清洗顺序。新膜和清洗后的使用膜单丝拉伸断裂强力分别为 $(4.7\pm 0.9)$  N和 $(2.0\pm 0.1)$  N,平均/最大孔径分别为 $0.027\ 8\ \mu\text{m}/0.067\ 6\ \mu\text{m}$ 和 $0.052\ 4\ \mu\text{m}/0.131\ 6\ \mu\text{m}$ ,接触角分别为 $99.8^\circ\pm 1.4^\circ$ 和 $101.1^\circ\pm 2.4^\circ$ 。清洗后的使用膜外表面存在硫酸钙、硅酸钙,以及铝、硅、钙的氧化物等无机结垢污染。污染膜采用柠檬酸和草酸清洗后,其清水比通量增加值 $[0.66\sim 1.38\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ 均高于次氯酸钠清洗的 $[0.20\sim 0.65\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ ;先草酸后次氯酸钠清洗的清水比通量增加值 $[1.73\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ 显著高于先次氯酸钠后草酸清洗的 $[1.19\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ ;先草酸清洗的效果[清水比通量增加 $1.38\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ 略好于先柠檬酸清洗的[清水比通量增加 $1.19\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ ,且草酸用量显著低于柠檬酸。为提高清洗效果并降低成本,建议与该净水厂类似,存在无机、有机复合污染的MBR膜采用先草酸后次氯酸钠清洗顺序。

**关键词:** 膜生物反应器; 中空纤维超滤膜; 膜污染; 膜检测; 化学清洗

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0089-06

## Detection of MBR Membrane in a Sewage Purification Plant in Guangzhou and Its Cleaning Optimization

WANG Zheng-wei<sup>1</sup>, LIU Guang-bo<sup>1</sup>, CHEN Ze-bin<sup>2</sup>, LIANG Teng-he<sup>2</sup>,  
RONG Hong-wei<sup>1,3</sup>, WEI Chun-hai<sup>1,3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;  
2. Guangzhou Sewage Purification Co. Ltd., Guangzhou 510630, China; 3. Guangdong  
Provincial Engineering Technology Research Center for Water Quality Safety and Pollution  
Control, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** This paper sampled membrane fibers from a membrane bioreactor (MBR) and conducted a comprehensive test including items such as mechanical strength, pore size distribution and clean water flux to analyze the causes of membrane fouling and optimize the cleaning agent and cleaning sequence, so as to solve the problem of poor cleaning performance of hollow fiber ultrafiltration membrane in a sewage purification plant. The tensile breaking force of the new membranes and the cleaned membranes in use were  $(4.7\pm 0.9)$  N and  $(2.0\pm 0.1)$  N, respectively, their average/maximum pore sizes were

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170071); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(清华大学)开放课题(21K05ESPCT); 广州市科技计划项目(202002030150、202102010417、20212100037)

通信作者: 魏春海 E-mail: weich@gzhu.edu.cn

0.027 8  $\mu\text{m}$ /0.067 6  $\mu\text{m}$  and 0.052 4  $\mu\text{m}$ /0.131 6  $\mu\text{m}$ , respectively, and the contact angles were  $99.8^\circ \pm 1.4^\circ$  and  $101.1^\circ \pm 2.4^\circ$ . There were inorganic scales such as calcium sulfate, calcium silicate and oxides of aluminum, silicon and calcium on the outer surface of the cleaned membranes in use. After the fouled membrane was cleaned with citric acid and oxalic acid, the increase of clean water specific flux [0.66–1.38  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ] was higher than that of the membrane cleaned with sodium hypochlorite [0.20–0.65  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ]. The increase of clean water specific flux of the membrane cleaned with first oxalic acid and then sodium hypochlorite [1.73  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ] was significantly higher than that of the membrane cleaned with first sodium hypochlorite and then oxalic acid [1.19  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ]. The performance of first oxalic acid cleaning [1.38  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$  increase in clean water specific flux] was slightly better than that of first citric acid cleaning [1.19  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$  increase in clean water specific flux], and the dosage of oxalic acid was significantly lower than that of citric acid. The oxalic acid cleaning followed with sodium hypochlorite cleaning was proposed to improve the cleaning performance and decrease the cleaning cost of fouled MBR membrane with inorganic and organic fouling in similar sewage purification plants.

**Key words:** membrane bioreactor; hollow fiber ultrafiltration membrane; membrane fouling; membrane detection; chemical cleaning

耦合生物降解与膜分离的膜生物反应器(MBR)污水处理工艺,具有占地面积小、出水水质稳定且优良、剩余污泥产量低等优点,广泛应用于市政和工业污水处理中<sup>[1-2]</sup>。但在MBR长期运行过程中,有机物、无机物及微生物形成的膜孔堵塞、凝胶层和泥饼层等膜污染造成的膜透水率下降是影响MBR技术经济性的关键问题<sup>[3]</sup>。化学清洗是清除膜污染的必要措施,但也会对机械强度、孔径特性、亲疏水性等膜性能产生负面影响。因此,根据膜污染成因开展化学清洗优化(清洗剂及其用量、顺序、清洗频率等)是有效去除膜污染、减少膜丝损伤、延长膜寿命的重要途径<sup>[4]</sup>。为解决广州市某净水厂MBR中空纤维超滤膜透水率下降较快及清洗效果欠佳问题,笔者采集膜丝开展了机械强度、孔径分布、表面形貌及元素分析、表面有机官能团、亲疏水性、清水通量等全面检测,分析污染成因,进行清洗剂及清洗顺序的优化。

广州市某净水厂是广州净水有限公司旗下企业,主要收集处理白云区流溪河以北、以西,白坭河以东区域的污水,服务面积为14 887  $\text{hm}^2$ ,污水处理规模为 $24 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,其中一期 $16 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,二期 $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。该净水厂采用地理式厌氧-缺氧-好氧-缺氧-MBR工艺,并在后缺氧段末端投加硫酸铝(铝投加浓度为5.3~7.5  $\text{mg/L}$ )强化除磷,选用浸没式聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维帘式超滤膜(平均孔径<

0.1  $\mu\text{m}$ ),单台膜组器尺寸为2 150  $\text{mm} \times 1 430 \text{ mm} \times 3 675 \text{ mm}$ ,膜面积为1 600  $\text{m}^2$ ,设计膜通量为14.5  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,最大膜通量为18.8  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,产水抽停比为9 min:1 min,单台膜组器吹扫曝气量为160~240  $\text{m}^3/\text{h}$ 。净水厂实际出水水质达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)V类标准的较严值。由于水厂邻近工业园区,进水包含85%的生活污水和15%的工业废水(化妆品、生物医药、汽车零部件、新材料等),工业废水的混入可能是该净水厂MBR膜透水率下降较快的原因。该净水厂日常一周两次采用低浓度次氯酸钠(有效氯浓度为200  $\text{mg/L}$ ,用量为2  $\text{L}/\text{m}^2$ ,历时30 min)进行在线反冲洗,主要步骤包括:先后停止产水泵和鼓风机,开启反洗泵将药液池内配制好的低浓度次氯酸钠溶液注入膜丝内腔,持续30 min,然后停止反洗泵,完成在线反冲洗。当膜丝透水率(即膜通量/跨膜压差)持续低于0.5  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 时进行高浓度次氯酸钠+氢氧化钠(有效氯浓度为1 200~1 800  $\text{mg/L}$ ,pH为11~12,历时16 h)离线浸泡清洗;当次氯酸钠离线清洗效果不佳时再增加柠檬酸(pH为2~3,历时8 h)离线浸泡清洗,主要步骤包括:先后停止产水泵和鼓风机,利用排泥泵将膜池污泥排出,利用加药泵将药液注入膜池淹没膜组件,浸泡至预定时间,利用加药泵将药液排出,完成离线清洗。

## 1 材料与方 法

### 1.1 膜丝性能表征

膜丝取样分两批进行,第一批采集了新膜和刚经次氯酸钠浸泡清洗后的使用膜样品(投入使用约2年,命名为“清洗后的使用膜”),湿式保存送回实验室进行膜材料性能表征。将新膜及清洗后的使用膜丝分切成8段(每段长约20 cm),置于真空干燥箱(30℃)内2 d以去除水分,然后分析机械强度、孔径特性、表面形貌及元素、表面有机官能团、接触角等,以新膜为参照,解析清洗后使用膜的综合状态及膜污染成因。

单丝断裂强力是衡量MBR膜丝机械强度最常用的指标,采用万能力学实验机进行机械拉伸测试。MBR膜孔径分布特性(平均孔径、最大孔径等)是影响其截留特性和膜通量的重要因素,采用孔径分析仪进行测量。通过扫描电镜观察MBR膜微观形貌<sup>[5]</sup>。利用能谱仪(EDS)分析元素组成。通过红外光谱分析MBR膜表面的有机官能团。MBR膜的亲疏水性是影响膜污染的重要因素之一,接触角是表征亲疏水性的常用指标<sup>[2]</sup>,采用动态接触角分析仪测量。

### 1.2 膜丝化学清洗优化

第二批采集了新膜和未经任何清洗的污染膜丝样品,湿式保存送回实验室进行化学浸泡清洗优化研究。将新膜和污染膜分别制成单根长为1 m左右的小组件,制作过程中膜丝主体始终浸没于去离子水中保持湿润状态,两端暴露于空气中,其中一端用环氧树脂胶封堵,另一端穿过裁剪好的移液枪头,用环氧树脂胶填满移液枪头与膜丝间的空隙,等环氧树脂胶凝固后即得到简易的膜组件(见图1)。使用蠕动泵、烧杯、量筒、压力表、去离子水等实验器材进行清水通量测试,测试步骤如下:将制备好的小组件置于去离子水中,移液枪头一端以蠕动泵管连接压力表与蠕动泵,打开蠕动泵,通过调节泵转速以调控跨膜压差进行负压抽吸产水,跨膜压差由压力表读数确定,膜通量通过单位时间内量筒中去离子水体积读数以及膜丝表面积确定,跨膜压差的选择与水厂实际运行范围保持一致,分别选取5、10、20、30、40和50 kPa。以膜通量为纵坐标、跨膜压差为横坐标,通过线性拟合计算斜率 $k$ (即清水比通量),从而表征膜的透水性能。参考水厂化

学清洗实际过程,污染膜经次氯酸钠(有效氯浓度为1 500 mg/L、pH为11.5、历时16 h)、柠檬酸(pH为2.5、历时8 h)和草酸(pH为2.5、历时8 h)浸泡清洗后再次测量清水通量,考察不同清洗顺序[先草酸清洗后次氯酸钠清洗(1#污染膜丝)、先次氯酸钠清洗后草酸清洗(2#污染膜丝)]和不同酸[先柠檬酸清洗后次氯酸钠清洗(3#污染膜丝)、先草酸清洗后次氯酸钠清洗(4#污染膜丝)]的清洗效果,进而提出优化清洗方案。

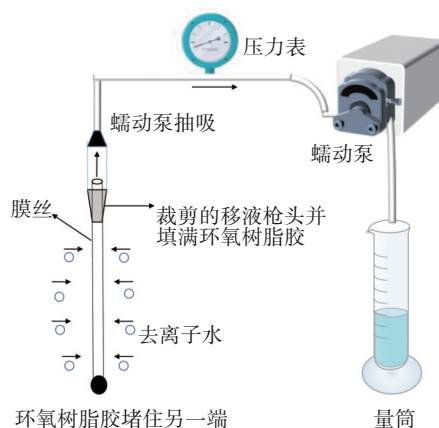


图1 自制简易膜组件及清水通量测量示意

Fig.1 Schematic diagram of the self-made simple membrane module and clean water flux measurement

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜丝的机械强度

新膜的拉力随拉伸率的增大呈近似线性快速增长直至拉断,而清洗后的使用膜的拉力随拉伸率呈先近似线性增长后缓慢增长直至拉断。新膜的单丝拉伸断裂强力和断裂拉伸率分别为 $(4.7 \pm 0.9)$  N和 $(12.9 \pm 3.1)\%$ ,清洗后的使用膜的相应指标分别为 $(2.0 \pm 0.1)$  N和 $(189 \pm 14)\%$ 。与新膜相比,清洗后的使用膜断裂强力显著下降、断裂拉伸率显著上升,表明其抗拉伸性能明显劣化。参照《膜生物反应器城镇污水处理工艺设计规程》(TCECS 152—2017)中的调研及建议单丝断裂强力不小于7 N,推测该膜可能较易出现断丝问题,与采样时的观察结果相符。

### 2.2 膜丝孔径分布

新膜和清洗后的使用膜孔径分布情况如图2所示。新膜孔径在0.01~0.08  $\mu\text{m}$ 之间,平均孔径、最大孔径、最频孔径分别为0.027 8、0.067 6、0.021 3  $\mu\text{m}$ ,与名义孔径0.04  $\mu\text{m}$ 比较接近,说明孔径分布



较为均匀。清洗后的使用膜的相应指标分别为0.052 4、0.131 6、0.030 9  $\mu\text{m}$ ,相比新膜均明显增大,显示长期使用过程中膜材料自身溶蚀和化学清洗对膜材料的强化溶蚀作用导致膜孔偏大<sup>[6]</sup>,这也是其清水通量较新膜明显升高的原因之一。

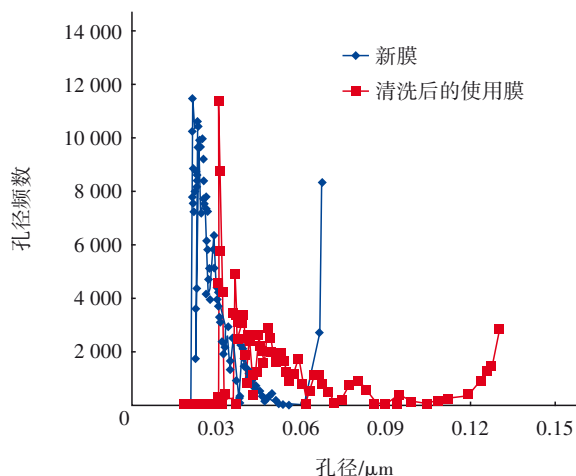


图2 新膜和清洗后的使用膜孔径分布

Fig.2 Pore size distribution of new membrane and cleaned membrane in use

### 2.3 膜丝形貌及元素组成

新膜和清洗后的使用膜的扫描电镜照片如图3所示。从图3(a)可见,膜丝横截面显示新膜为非对称结构,外表面(即分离层)较薄,支撑层呈疏松网状多孔结构,内表面粗糙多孔。较薄的分离层和疏松的支撑层可能是造成其断裂强度较低的原因。膜丝外表面较光滑,有类似保护液的残留物存在。膜丝外表面元素组成以碳、硅、氟、氧为主,说明除了制膜基材有聚偏氟乙烯外,还存在部分含硅物质(如氧化硅等),可能来源于制膜工艺的添加剂或保护液。

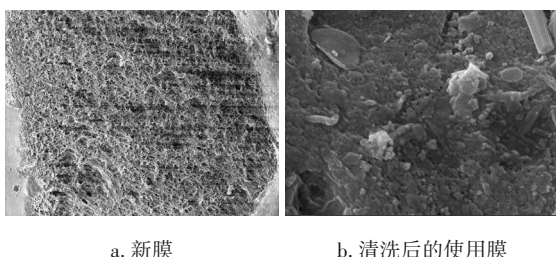


图3 新膜和清洗后的使用膜的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photos of new membrane and cleaned membrane in use

由图3(b)可见,清洗后的使用膜外表面较光滑,有棱柱状晶体、不规则块状物质、球状颗粒物存

在,未见明显微生物污染,可能与次氯酸钠浸泡清洗有关。EDS能谱分析棱柱状晶体和球状颗粒物分别为硫酸钙和硅酸钙,不规则块状物质为铝、硅、钙的氧化物,说明膜表面存在明显的无机结垢污染,表明了定期酸洗的必要性。同期采集的进水和膜池上清液中的硫酸根浓度分别为46.9和61.0 mg/L(上清液显著高于进水主要是由于因强化除磷而投加的硫酸铝),钙离子浓度分别为69.0和71.3 mg/L,膜池上清液中较高的硫酸根和钙离子浓度可能是硫酸钙结垢的主要原因。

### 2.4 膜丝的有机官能团

新膜和清洗后的使用膜的红外光谱如图4所示。

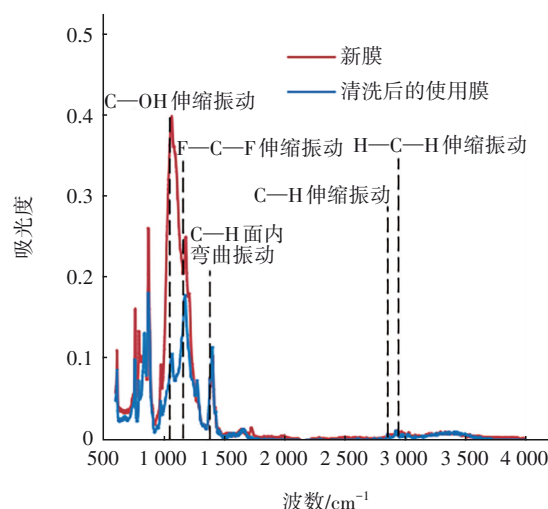


图4 新膜和清洗后的使用膜外表面红外光谱

Fig.4 IR spectrum of outer surface of new membrane and cleaned membrane in use

MBR膜主要由聚偏氟乙烯有机高分子材料制成,2 925和2 890  $\text{cm}^{-1}$ 处分别对应H—C—H和C—H的伸缩振动峰,1 400和1 180  $\text{cm}^{-1}$ 处分别对应C—H面内弯曲振动峰和F—C—F的伸缩振动峰<sup>[7]</sup>,1 070  $\text{cm}^{-1}$ 处对应亲水醇羟基官能团C—OH的伸缩振动峰(由膜表面亲水化改性所致),3 300和1 640  $\text{cm}^{-1}$ 处对应水分子背景峰。与新膜相比,清洗后的使用膜主要变化是1 000~1 100  $\text{cm}^{-1}$ 区域的C—OH峰强度明显下降,说明检测到的醇羟基官能团数量减少,可能与该类物质在长期使用过程中的溶蚀有关,也可能是由于膜表面吸附的无机污染层在一定程度上削弱了红外光强度<sup>[6]</sup>。膜表面亲水官能团的减少说明疏水性增强。与新膜相比,清洗后的使用

膜在  $1\ 100\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区域的峰强度偏低,可能的原因是清洗后的使用膜表面的无机污染削弱了红外光强度。与新膜相比,清洗后的使用膜表面未见明显的有机污染物官能团,可能是刚经过次氯酸钠浸泡清洗表面后有机污染物被清除所致。

2.5 膜丝外表面的亲疏水性

新膜和清洗后使用膜丝外表面的3个不同部位的接触角测量结果见表1。3次测量结果的重现性良好(相对偏差在6%以内),新膜的接触角为  $99.8^{\circ}\pm 1.4^{\circ}$ ,说明膜材料偏疏水性<sup>[8]</sup>。清洗后的使用膜的接触角为  $101.1^{\circ}\pm 2.4^{\circ}$ ,相比新膜略有增加,这可能与长期使用过程中膜表面亲水化物质/材料溶出有关,与上述红外光谱检测结果一致。

表1 新膜和清洗后的使用膜丝外表面的接触角

Tab.1 Contact angle of outer surface of new membrane and cleaned membrane in use (°)

膜丝样品	新膜	清洗后的使用膜	平均接触角增加值
1	99.3	99.6	0.3
2	101.8	104.6	2.8
3	98.2	99.0	0.8

2.6 膜丝清水通量及化学清洗优化

以新膜和4<sup>#</sup>污染膜丝为例分析清水通量的变化情况,结果如图5所示。

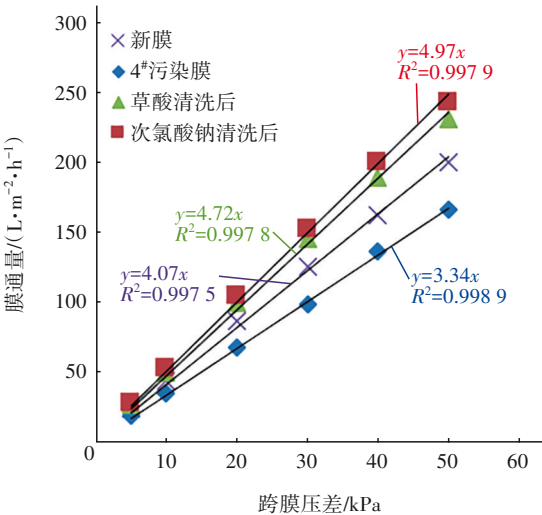


图5 新膜和4<sup>#</sup>污染膜丝化学清洗前后清水通量的变化

Fig.5 Change of clean water flux of new membrane fiber and 4<sup>#</sup> fouled membrane fiber before and after chemical cleaning

由图5可知,膜通量随跨膜压差呈现良好的线性增长关系,其斜率反映了膜透水能力的清水比通

量。新膜清水比通量为  $4.07\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,在典型超滤膜范围 $[1\sim 8\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})]$ 之内。经过化学清洗后的4<sup>#</sup>污染膜丝的清水比通量高于新膜,与前述孔径分布测量结果相互印证。

分析了1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>污染膜丝采用不同化学清洗时清水比通量的变化情况。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>污染膜丝对比了化学清洗顺序(先草酸再次氯酸钠清洗、先次氯酸钠再草酸清洗)对清水比通量的影响。1<sup>#</sup>污染膜丝初始、草酸清洗后、次氯酸钠清洗后的清水比通量分别为  $4.04$ 、 $5.12$  和  $5.77\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,草酸和次氯酸钠清洗后的清水比通量增加值分别为  $1.08$  和  $0.65\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ 。2<sup>#</sup>污染膜丝的初始、次氯酸钠清洗后、草酸清洗后的清水比通量分别为  $4.17$ 、 $4.70$  和  $5.36\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,草酸和次氯酸钠清洗后的清水比通量增加值分别为  $0.66$  和  $0.53\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ 。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>污染膜丝的初始清水比通量基本相同,显示污染状态基本一致,具备良好的可对比性。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>污染膜丝草酸清洗后的清水比通量增加值均高于次氯酸钠清洗的,与前述无机污染物分析结果相符,且先草酸再次氯酸钠清洗的效果显著好于先次氯酸钠再草酸清洗的。3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>污染膜丝采用先酸洗再次氯酸钠清洗的顺序,对比了柠檬酸(3<sup>#</sup>)与草酸(4<sup>#</sup>)的清洗效果。3<sup>#</sup>污染膜丝的初始、柠檬酸清洗后、次氯酸钠清洗后的清水比通量分别为  $4.02$ 、 $5.21$  和  $5.41\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,柠檬酸和次氯酸钠清洗后的清水比通量增加值分别为  $1.19$  和  $0.20\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ 。4<sup>#</sup>污染膜丝的初始、草酸清洗后、次氯酸钠清洗后的清水比通量分别为  $3.34$ 、 $4.72$  和  $4.97\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,草酸和次氯酸钠清洗后的清水比通量增加值分别为  $1.38$  和  $0.25\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ 。尽管3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>污染膜丝的初始清水比通量因污染状态不同有较大差异,但柠檬酸和草酸清洗后的清水比通量增加值均显著高于次氯酸钠清洗的,再次证实无机物是主要污染物质。对比柠檬酸和草酸清洗后的清水比通量增加值,可见草酸的清洗效果略优于柠檬酸,这可能是由于草酸对钙类为主的无机污染物具有良好的去除效果。由于草酸的分子质量明显低于柠檬酸的,调至相同pH的药剂用量显著不同:将50 mL纯水pH从7.44调节至2.0,草酸(含量>99.5%)用量为  $0.179\ 6\ \text{g}$ 、柠檬酸(含量>99.5%)用量为  $3.615\ 6\ \text{g}$ ,可见草酸用量仅为柠檬酸的1/20。此外,相同质量的草酸价格低于柠檬酸,因此采用草酸代

替柠檬酸可显著降低清洗成本。

### 3 结论

① 选取的新膜和清洗后的使用膜单丝拉伸断裂强力分别为 $(4.7 \pm 0.9)$  N和 $(2.0 \pm 0.1)$  N,平均/最大孔径分别为 $0.0278 \mu\text{m}/0.0676 \mu\text{m}$ 和 $0.0524 \mu\text{m}/0.1316 \mu\text{m}$ ,清洗后的使用膜外表面存在的主要污染物为硫酸钙、硅酸钙,以及铝、硅、钙的氧化物,这与进水中较高的硫酸根和钙离子浓度有关。红外光谱分析结果显示,清洗后的使用膜表面有机污染物可以通过次氯酸钠清洗得到有效清除,膜表面醇羟基官能团数量减少可能是接触角增大的主要原因。

② 污染膜进行化学清洗后的清水比通量 $[4.97 \sim 5.77 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 显著高于新膜的 $[4.07 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ ,可能与其膜孔径增大有关。因存在显著的无机污染物,柠檬酸或草酸清洗的效果[清水比通量增加值为 $0.66 \sim 1.38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 均好于次氯酸钠清洗的[清水比通量增加值为 $0.20 \sim 0.65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 。污染膜先草酸后次氯酸钠清洗的效果[清水比通量增加值为 $1.73 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 显著好于先次氯酸钠后草酸清洗的[清水比通量增加值为 $1.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 。污染膜先草酸清洗的效果[清水比通量增加值为 $1.38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ 略好于先柠檬酸清洗的[清水比通量增加值为 $1.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})]$ ,且草酸用量显著低于柠檬酸。因此,建议该净水厂及存在类似无机、有机复合膜污染的MBR水厂适当增加酸洗频率,采用先酸洗后次氯酸钠清洗的顺序,同时使用草酸替代柠檬酸,可显著提高清洗效果并降低清洗成本。

### 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(in Chinese).
- [2] 林静芳,张新颖,张莉敏,等. MBR工程长期运行中的膜清洗效果和膜性能变化[J]. 中国给水排水, 2022, 38(3): 67-73.  
LIN Jingfang, ZHANG Xinying, ZHANG Limin, *et al.* Membrane cleaning effect and membrane performance change in MBR projects during long-term operation[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(3): 67-73(in Chinese).
- [3] 张春华,杨峰,刘则中. PVDF超滤膜材料表面亲水性改性技术[J]. 材料保护, 2013, 46(S2): 167-168.  
ZHANG Chunhua, YANG Feng, LIU Zezhong. Surface hydrophilic modification methods of PVDF ultrafiltration membranes[J]. Materials Protection, 2013, 46(S2): 167-168(in Chinese).
- [4] 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).
- [5] ABDULLAH S Z, BERUBE P R, HORNE D J. SEM imaging of membranes: importance of sample preparation and imaging parameters[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 113-125.
- [6] 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).
- [7] GREGORIO R. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3272-3279.
- [8] 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).

**作者简介:**王郑伟(1997-),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水与废水处理工艺理论及技术。

**E-mail:** 1923750277@qq.com

**收稿日期:** 2022-09-15

**修回日期:** 2022-11-09

(编辑:任莹莹)