

尤章超, 王德兵, 王巧英, 等. MBR 污水处理工艺长期运行中的膜强化清洗方式[J]. 净水技术, 2022, 41(2): 75-80.

YOU Z C, WANG D B, WANG Q Y, et al. Enhanced membrane cleaning method of MBR wastewater treatment process during long-term operation[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(2): 75-80.



扫我试试?

MBR 污水处理工艺长期运行中的膜强化清洗方式

尤章超, 王德兵, 王巧英, 刘 昀, 吴志超, 张 杰*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要 基于上海城镇污水处理厂 AAO-MBR 膜工艺长期运行中膜不可逆污染严重、离线化学清洗难以恢复理想通量的问题, 对其清洗方式进行改进。在原清洗方式的基础上增加草酸二次清洗, 探究污染膜产水能力恢复情况, 并通过中试试验进行验证。结果表明: 膜清洗方式改进后, 离线清洗对膜污染物的去除更加彻底, 清水通量可恢复至新膜的 95.1%, 较原清洗方式提高了 27.2%。在相同通量下中试运行 24 d 后, 膜运行压力比原清洗方式低 18.2 kPa, 膜污染速率明显减慢。研究通过改进 MBR 长期运行平板膜的污染物清洗方法, 为今后 MBR 污水厂膜清洗提供参考, 具有较好的工程指导意义。

关键词 AAO-MBR 工艺 膜污染 清洗方式 草酸二次清洗 膜产水能力

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)02-0075-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.02.012

Enhanced Membrane Cleaning Method of MBR Wastewater Treatment Process during Long-Term Operation

YOU Zhangchao, WANG Debing, WANG Qiaoying, LIU Yun, WU Zhichao, ZHANG Jie*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Shanghai 200092, China)

Abstract In order to remove the irreversible membrane fouling during the long-term operation of an anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor in a municipal wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai, a modified membrane backwashing method was proposed in this study. Twice cleaning of oxalic acid was added on the basis of original cleaning method. The recovery performance of fouled membrane was discussed in detail and verified by the pilot scale experiment. Results showed that the modified membrane cleaning method could remove more membrane foulants, and the water flux could be restored to 95.1% that of the fresh membrane, which was 27.2% higher than the original cleaning method. After 24 days of pilot operation under the same flux, the transmembrane pressure was 18.2 kPa lower than that of original cleaning method, indicating the membrane fouling was significantly mitigated. This study provides reference for the enhanced membrane cleaning of long-term operation MBR WWTP, which has better significance for engineering guidance.

Keywords AAO-MBR process membrane fouling cleaning method twice cleaning of oxalic acid capacity of membrane treatment

[收稿日期] 2021-05-04

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFD1100203)

[作者简介] 尤章超(1996—), 男, 硕士, 研究方向为膜生物反应器技术, E-mail: youzhangchao@126.com。

[通信作者] 张杰, 副研究员, 研究方向为水污染防治及工程应用, E-mail: 380970690@qq.com。

膜生物反应器(MBR)是将膜分离与生物处理技术结合的新型污水处理技术, 相较于传统的活性污泥法, 具有占地面积小、出水水质好、污泥膨胀率低等优点^[1]。近年来, MBR 技术在城镇污水处理技术中得到快速发展^[2-4], 但膜污染始终是制约其稳定运行的关键问题之一^[5-6]。在实际的工程应用

中,随着运行时间的增长,MBR 膜表面和膜孔内污染物逐渐增多,导致膜通量衰减、分离效率低、运行压力升高及成本增加。为恢复膜通量,需对污染膜进行清洗,目前常采用的清洗方式有物理清洗和化学清洗^[7-9]。其中,物理清洗主要通过人工或机械刮扫、冲刷等方式对污染膜表面的泥饼层污染进行去除;化学清洗则利用化学试剂与污染物之间的化学反应,将膜表面或孔道内的凝胶层污染去除^[10-11]。清洗方式对膜的使用寿命及性能具有重要的影响,不合理的清洗方式不但会导致残余污染物无法去除,膜通量恢复不佳,而且对膜基体会造成一定的损伤^[12-14]。如何在不损坏膜结构的同时将膜表面污染物尽可能去除是 MBR 膜清洗急需解决的问题。

本文以上海市某城镇污水处理厂为研究对象,对其原有离线清洗的方式(草酸+次氯酸钠清洗)进行改进。在原有的清洗方式的基础上增加了草酸二次清洗,即草酸+次氯酸钠+草酸清洗,探究草酸二次清洗对膜生物反应器膜污染清洗效果的影响,并通过中试试验进行验证,为长期运行的 MBR 实际污水处理工程中膜清洗方法提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 污染膜来源

试验所用膜片取自上海市某城镇污水处理厂,该厂平板膜均为上海子征环保科技有限公司提供的聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜。该污水处理工程采用 AAO-MBR 为主体工艺,运行时间为 5 年,单个膜元件有效面积为 0.9 m²。污水处理厂进水 COD_{Cr} 含量为 136~588 mg/L, BOD₅ 含量为 61~279 mg/L,氨氮含量为 10~28 mg/L,总氮含量为 20~41 mg/L,总磷含量为 2.4~7.3 mg/L,污水处理厂排污执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。该厂目前采用的清洗方式为草酸+次氯酸钠清洗,清洗前后膜外观变化如图 1 所示。图 1(a)为新膜,表面呈白色;图 1(b)为污染膜,膜面呈黄棕色且伴有大量泥饼层;图 1(c)为草酸+次氯酸钠清洗后污染膜。由图 1(c)可知,经过长期运行后的平板膜,经草酸+次氯酸钠清洗后,膜表面仍然残余大量污染物,很难恢复起始新膜状态。

1.2 试验方法

本文选取图 1(b)中污染较重的膜为研究对象,

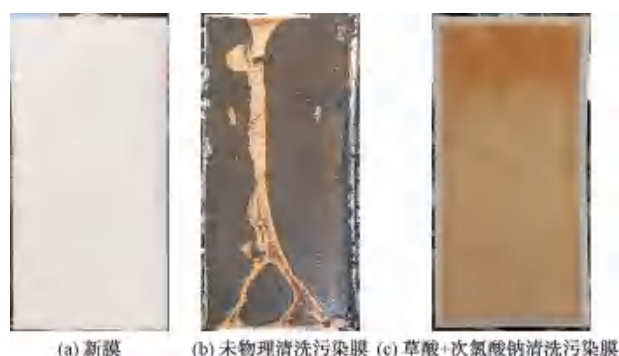


图 1 膜片外观

Fig. 1 Appearance of Membrane

将其切成有效尺寸为 5 cm×5 cm 的方形膜片,进行膜清洗试验。取方形膜片放入塑料培养皿中,添加不同药剂清洗,进行静态化学试验。次氯酸钠有效浓度为 0.05%,草酸含量为 0.3 g/L,清洗温度为室温 20 ℃,清洗时间和步骤如表 1 所示。

表 1 污染膜化学清洗步骤

Tab. 1 Chemical Cleaning Steps for Fouled Membranes

清洗步骤	清洗方式一	清洗方式二	清洗方式三
第一步	草酸浸泡 1 h	草酸浸泡 1 h	草酸浸泡 1 h
第二步	去离子水浸泡 2 h	次氯酸钠浸泡 2 h	次氯酸钠浸泡 2 h
第三步	去离子水浸泡 2 h	去离子水浸泡 2 h	草酸浸泡 2 h

2 表征与测试

表面形貌由冷场场发射扫描电镜(Japan Hitachi Su 8010)测定;清洗液离子浓度由电感耦合等离子体发射光谱仪(American PE Optima 8000)测定;官能团分析由傅里叶变换红外光谱仪(American Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700)测定。

膜通量恢复情况通过清水通量进行评价^[15]。清水通量测试装置如图 2 所示,主要由超滤杯(Model 8400, Millipore Corp, 美国)、蠕动泵、压力表、精密天平组成。采用超滤杯,以蠕动泵进水为推动力,在恒压条件下(真空压力 30 kPa)预压 30 min,结束后进行死端过滤测定膜清水通量。其中,清水通量计算如式(1)。

$$J = V / (S \cdot t) \quad (1)$$

其中: J ——特定压力下膜的水通量, L/(m²·h);
 V —— t 时间内透过膜的水体积, L;

S ——水透过的膜面积, m^2 ;
 t ——测量的时间, h 。

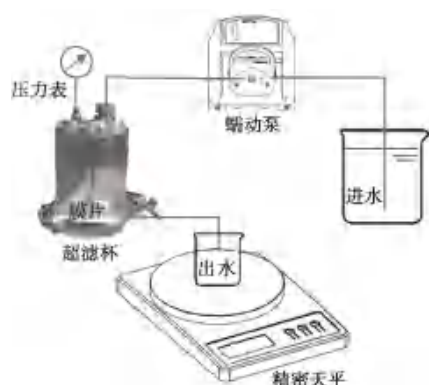


图2 清水通量测定装置

Fig. 2 Determinator for Water Flux

3 结果与讨论

3.1 不同清洗方式膜外观变化

图3为在无放大倍数下手机摄像头直接拍摄的不同方式清洗后膜面外观变化情况。物理清洗主要是通过人工进行泥饼清洗,由图3(a)可知,物理清洗能够去除膜表面的泥饼层污染,但对膜表面及膜孔内污染物难以去除,膜表面呈黄棕色,说明仍存在大量的污染物。图3(b)为草酸清洗后污染膜,相较于简单的物理清洗,草酸清洗可以去除大部分污染物,膜表面颜色变淡。图3(c)为草酸清洗后继续用次氯酸钠清洗的污染膜,大部分位置均接近新膜颜色,污染物基本被去除,但仍有部分残存。图3(a)~图3(c)中均存在膜支撑物形成的图案,主要为无

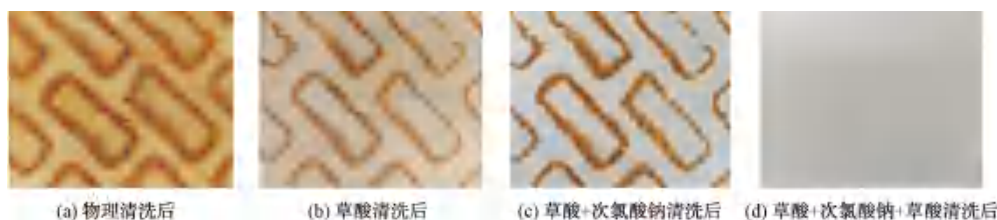


图3 污染膜清洗前后外观变化情况

Fig. 3 Appearance of Fouled Membranes before and after Cleaning

机污染物所致,草酸+次氯酸钠清洗后仍然有部分残存,而图3(d)中二次清洗后该类图案不再存在,说明草酸能够对该类无机污染物进行有效去除。草酸+次氯酸钠+草酸清洗后,整个膜面与新膜[图1(a)]没有差异,表明草酸二次清洗可以更好地去除长期运行产生的不可逆污染物。

3.2 不同清洗方式膜微观变化

图4为新膜及污染膜不同清洗方式前后膜面微观形貌。由图4(a)可知,新膜孔径清晰,膜表面及膜孔内无颗粒物存在。经过长期运行之后,膜污染比较严重,膜孔堵塞,表面被泥饼及凝胶层污染物覆盖,呈现出大量颗粒物[图4(b)]。物理清洗去除

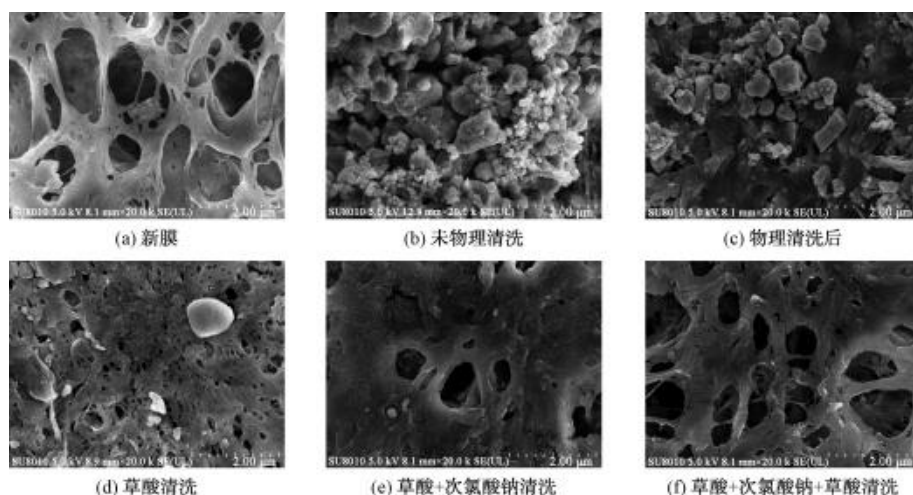


图4 新膜及污染膜不同清洗方式扫描电镜

Fig. 4 Scanning Electron Microscopy of Fresh Membranes and Fouled Membranes with Different Cleaning Methods

膜面泥饼层后,可看到少量膜孔,但膜表面及膜孔内仍存在大量污染物[图 4(c)].因此,对污染膜进行化学清洗是十分必要的。如图 4(d)所示,污染膜经过草酸清洗后,可去除表面大量颗粒物,膜孔逐渐暴露出来,但相对于新膜而言,膜孔内仍然存在大量污染物,孔径较小。在草酸清洗的基础上用次氯酸钠清洗,由图 4(e)可知,膜孔内污染膜被进一步去除,部分膜孔恢复至新膜大小。继续用草酸进行二次清洗后膜面及膜孔内均无明显颗粒存在,恢复至新膜水平[图 4(f)]。这表明,草酸+次氯酸钠清洗很难将膜内污染物彻底去除,增加草酸二次清洗后可较为有效地去除膜面及膜孔内污染物。

3.3 膜清洗液污染物组成成分

不同方式清洗液中 Al、Ca、Fe、Mg 元素含量测定结果如图 5 所示。相对 Al 和 Mg 元素而言,Fe 和 Ca 在清洗液中的浓度较高。该污水厂长期使用铁盐作为除磷药剂,因此,清洗液中存在大量的 Fe^{3+} 。草酸清洗后,清洗液中含有 Ca、Fe 的质量浓度分别达到 10.68、92.34 mg/L,说明草酸洗脱了污染膜表面或孔内大量的无机污染物。相对于草酸而言,次氯酸钠的清洗机制主要是通过氧化作用去除膜面有机污染物,而在此过程中也会因为有机-无机络合物键的破坏,使得部分无机污染物脱落,所以次氯酸钠清洗液中存在少量多价无机离子。草酸二次清洗后,清洗液中 Ca 含量为 4.57 mg/L、Fe 含量为 66.40 mg/L,这说明草酸+次氯酸钠的清洗方式并不能将无机污染物完全去除。因此,进行草酸二次清洗十分必要。

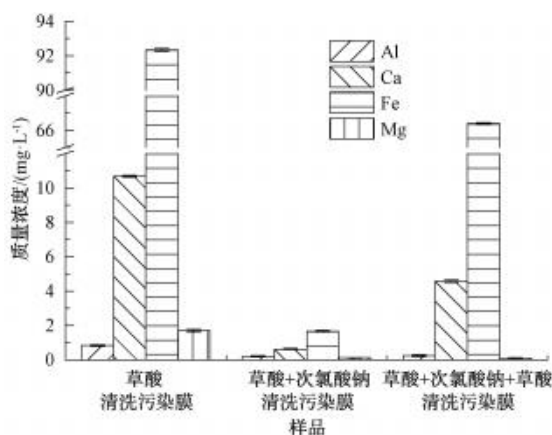


图 5 不同清洗方式清洗液中 Al、Ca、Fe、Mg 元素含量
Fig. 5 Concentrations of Al, Ca, Fe and Mg in Cleaning Solution with Different Cleaning Methods

3.4 膜性能评价

图 6 为新膜及污染膜不同方式清洗的红外分析结果。新膜材质主要为 PVDF,本体材料中 C-F 伸缩振动峰的主要吸收峰为 1 404、1 180、1 064、872 cm^{-1} ,在不同清洗方式后的污染膜中,均保留了以上特征峰,这说明草酸二次清洗对膜结构没有损坏。而在草酸+次氯酸钠+草酸清洗后,污染膜出现 1 653 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动吸收峰,说明草酸在膜表面除存在少量吸附外,对膜结构无明显损伤。

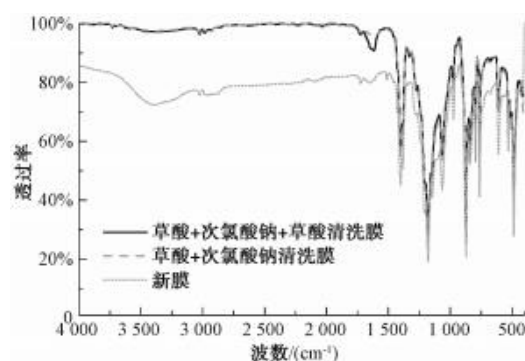


图 6 新膜及污染膜不同方式清洗的红外分析

Fig. 6 Infrared Analysis of Fresh Membranes and Fouled Membranes Cleaned by Different Methods

3.5 清水通量评价

图 7 为新膜与污染膜不同药剂清洗后清水通量及恢复率变化情况,新膜清水通量为 93.6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。长期运行之后,膜被污染清水通量降至 40.3 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,仅为新膜的 43.1%。经过草酸+次氯酸钠清洗后清水通量可恢复至新膜的 67.9%,仍不能达到理想的膜运行通量。而在草酸+次氯酸钠清洗基础上继续增加草酸二次清洗,即草酸+次氯酸钠+草酸清洗,其清水通量恢复至新膜的 95.1%,清洗效果较原清洗方式提高了 27.2%。

4 中试研究

为验证草酸二次清洗试验结论,建立中试装置,测定不同清洗方式污染膜临界通量并投入运行进行对比。

4.1 临界通量对比

临界通量采用流量递增的方法测得^[16],初始膜通量为 11 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,阶梯间的测定间隔时间为 15 min,通量阶梯递增为 3 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。跨膜压差 (TMP)用水银压力计测定,当测定时间段内 TMP 变化小于 0.4 kPa 时,则认为不变化;当某个通量梯度

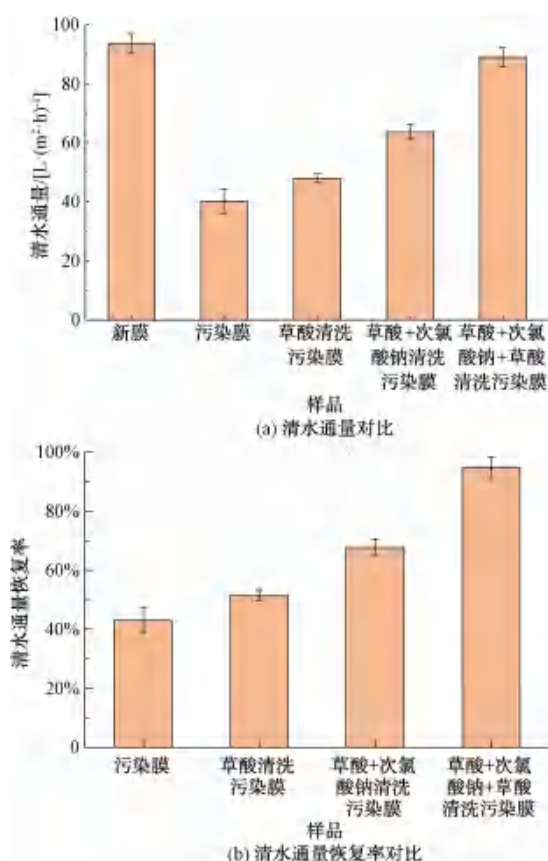


图7 新膜与污染膜不同清洗方式后清水通量及恢复率变化

Fig. 7 Variations in Water Flux and Recovery Rate of Fresh Membrane and Fouled Membranes

下 TMP 变化达到 0.4 kPa 时,则认为达到临界通量。

图 8 为不同清洗方式膜临界通量测定结果。新膜的临界通量达到 $44 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,清洗后的膜片临界通量均低于新膜。原来的清洗方式,即草酸+次氯酸钠清洗后,临界通量 $[31 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 为新膜的 70.5%。而草酸+次氯酸钠+草酸清洗后,膜片临界通量 $[38 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 可达到新膜的 86.4%,比原有清洗方式提高了 22.6%。

4.2 运行分析

为进一步验证草酸+次氯酸钠清洗与草酸+次氯酸钠+草酸清洗的清洗效果,同时对 2 种清洗方式膜片投入中试运行。

草酸+次氯酸钠清洗和草酸+次氯酸钠+草酸清洗中试运行对比效果如图 9 所示。2 种清洗方式在 $20、25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的通量下运行时,运行膜压

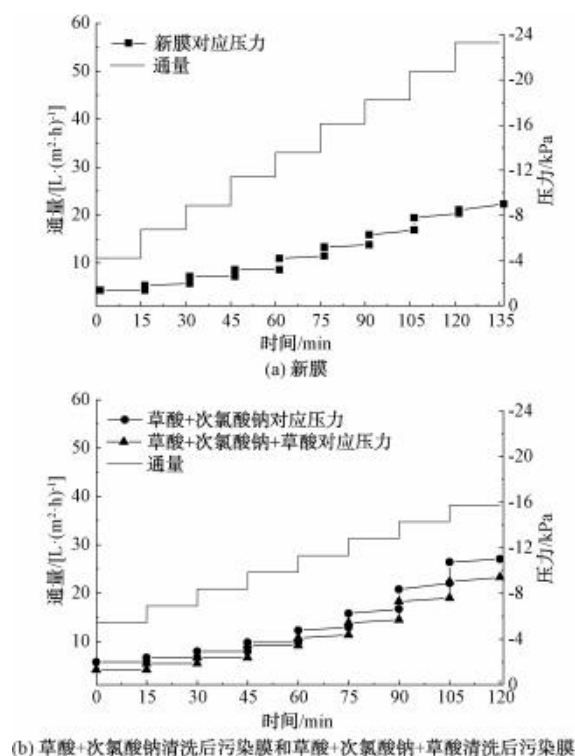


图8 不同清洗方式临界通量测定

Fig. 8 Determination of Membrane Critical Flux after Chemical Cleaning

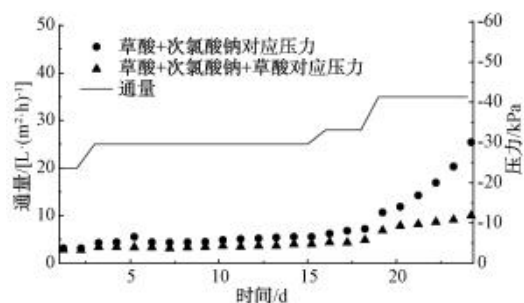


图9 草酸+次氯酸钠清洗与草酸+次氯酸钠+草酸清洗中试运行对比

Fig. 9 Comparison of Membrane Fouling Rate after Different Chemical Cleaning during Pilot Scale Operation

力相差不大。当通量提升至 $28 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,草酸+次氯酸钠清洗后膜片污染速率略微加快,但差距仍然不明显。在第 19 d 时,通量提升至 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,虽然 2 种清洗膜片压力都加速提升,但草酸+次氯酸钠清洗膜片压力上升更快,第 24 d 压力上升至 -30 kPa ,比草酸+次氯酸钠+草酸清洗低 18.2 kPa ,膜污染速率明显高于草酸+次氯酸钠+草酸清洗的膜片。

5 结论

(1)相较于原清洗方式,改进后的清洗方式膜污染物去除更彻底,膜产水能力恢复更佳。清水通量可恢复至新膜的 95.1%,较原清洗方式提高了 27.2%。

(2)改进后的清洗方式,污染速率明显减慢。在相同通量下中试运行 24 d 后,膜运行压力比原清洗方式低 18.2 kPa。

(3)改进后的清洗方式,除存在少量草酸吸附外,对膜结构无明显损伤,可作为 MBR 工艺长期运行过程膜污染备选清洗方式。

参考文献

- [1] 杨春雪,施春红,张喜玲. 膜生物反应器处理农村生活污水研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(8): 1-5.
- [2] LIU Y, LIU Q, LI J X, et al. Effect of magnetic powder on membrane fouling mitigation and microbial community/composition in membrane bioreactors (MBRs) for municipal wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 377-385. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.10.027.
- [3] MAO X, MYAVAGH P H, LOTFIKATOULI S, et al. Membrane bioreactors for nitrogen removal from wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146(5): 03120002. DOI:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001682.
- [4] 王志伟. 浸没式平板膜—生物反应器长期运行特性研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [5] 赵冰心, 黄万抚, 李睿涵. 膜生物反应器中膜污染控制的研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(12): 2766-2770, 2776.
- [6] ASLAM M, CHARFI A, LESAGE G, et al. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 897-913. DOI:10.1016/j.cej.2016.08.144.
- [7] 朱宁伟, 黄霞, 孙剑宇, 等. 膜生物反应器的膜清洗助剂优化[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(11): 19-22.
- [8] TENG J, SHEN L, XU Y, et al. Effects of molecular weight distribution of soluble microbial products (SMPs) on membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): Novel mechanistic insights[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126013.
- [9] 赵微, 肖长发, 权全, 等. 增强型中空纤维膜生物反应器处理污水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 27-32.
- [10] WANG Z W, MA J X, TANG C Y, et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 276-307. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.05.060.
- [11] QILIN L, MENACHEM E. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4683-4693.
- [12] PUSPITASARI V, GRANVILLE A, LE-CLECH P, et al. Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72(3): 301-308.
- [13] WOLFF S H, ZYDNEY A L. Effect of bleach on the transport characteristics of polysulfone hemodialyzers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 243(1): 389-399.
- [14] KWON Y, LECKIE J O. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283(1-2): 21-26. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.06.008.
- [15] DEFRANCE L, JAFFRIN M Y. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: Application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 152(2): 203-210.
- [16] MADAENI S S, FANE A G, WILEY D E. Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74(6): 539-543.
- [23] 刘则华, 余沛阳, 韦雪柠, 等. 日本最新饮用水水质标准及启示[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(8): 8-10.
- [24] 刘文君, 王小任, 舒为群, 等. 人体所需必要元素与饮水健康[J]. *给水排水*, 2017, 43(10): 9-12.
- [25] 舒为群, 黄玉晶, 曾惠, 等. 中国居民饮用水中钙镁及其相关指标适宜保留水平的探讨[J]. *给水排水*, 2017, 43(10): 13-18.
- [26] MARTIN F. 健康的水[M]. 罗敏, 周蓉, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.
- [27] 舒为群. 多元化饮水时代背景下饮水与健康关系研究的思考[J]. *第三军医大学学报*, 2017, 39(11): 1063-1069.

(上接第 8 页)