

阵列平板膜污染分析与清洗应用

郝燕¹, 孙广东^{1,2}, 代攀^{1*}, 张瑜¹, 李彦¹, 邹浩然¹, 肖康^{3*}

(1. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101407; 2. 中交集团城乡水环境技术研发中心, 北京 100029;
3. 中国科学院大学 资源与环境学院, 北京 101408)

摘要: 膜污染是膜生物反应器(MBR)中普遍存在的问题. 在工程应用中对膜组器进行定期清洗是缓解膜污染的有效方法. 阵列平板膜是一种波纹状的平板膜, 其主要优点有装填密度大、运行通量高和免离线清洗. 本文介绍了阵列平板膜在一体化污水处理装置中的应用案例及其化学清洗方案. 该案例中的膜片污染较为严重, 清水通量仅为未使用膜片的7%, 膜表面的无机-有机复合污染层中Fe和Ca的质量浓度分别达到5384 mg/m²和1400 mg/m², 总有机碳质量浓度548 mg/m² (多糖质量浓度400 mg/m²). 经草酸与次氯酸钠恢复性在线清洗后, 跨膜压差由29 kPa恢复至11 kPa. 随后, 设备在25 L/(m²·h)通量条件下持续运行, 每月进行1次500 mg/L次氯酸钠维护性清洗, 在5个月的监测周期内, 设备整体未出现明显压力波动情况, 表现出较好的运行稳定性. 这说明有机物对无机-有机复合污染起到关键作用, 次氯酸钠的维护性清洗能有效去除阵列平板膜的有机污染物, 进而遏制后续复合污染的形成.

关键词: 阵列平板膜; 膜污染; MBR; 工程案例; 村镇污水; 一体化装置

中图分类号: TQ028; X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0122-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.015

膜生物反应器(MBR)将膜过滤与活性污泥生物处理法相结合, 可用于污水处理. 平板膜为板状结构, 具有排列整齐、不易积泥积毛发以及维护简单等优势^[1], 普遍应用于市政污水及工业废水的处理中^[2]. 由于膜在混合液中的物理及化学作用, 膜污染是MBR运行中不可避免的问题^[3].

根据污染物的种类, 膜污染可分为有机污染、无机污染和复合污染^[4], 其中有机污染是由胶体、溶解性有机物、微生物代谢产物等物质聚结而成的污染层, 无机污染是由可溶性无机盐通过浓差极化的作用在膜表面富集结晶而成的垢体, 复合污染则是由有机污染与无机污染共同作用形成, 在MBR工程

中大多为复合污染^[5]. 对于有机污染, 工程中常见的清洗方式为次氯酸钠溶液原位反冲洗, 此方法可使药液进入膜流道及膜孔隙(在线反冲洗), 次氯酸钠是强氧化剂, 能氧化有机物从而使污染层松散, 使用在线的方式是为了方便运维. 对于无机污染则常使用柠檬酸、草酸、氨基磺酸等酸性溶液在线反冲洗, 酸性清洗剂可降低周围环境的pH值, 从而促进无机盐溶解. 对于复合污染, 则通常采用次氯酸钠与酸性清洗剂先后在线反冲洗对污染物进行去除. 笔者以一套运行两年的一体化污水处理装置为例, 对膜池中所使用的阵列平板膜进行污染分析, 通过小试及中试探索清洗方案, 最终将清洗方案应用在工程中.

收稿日期: 2024-06-13; 修改稿收到日期: 2024-08-24

基金项目: 北京市自然科学基金项目(JQ22027)

第一作者简介: 郝燕(1993-), 女, 山东滕州人, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为水处理MBR膜工艺. *通讯作者, 代攀, E-mail: bsy_daipan@126.com; 肖康, E-mail: kxiao@ucas.ac.cn

引用本文: 郝燕, 孙广东, 代攀, 等. 阵列平板膜污染分析与清洗应用[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 122-131.

Citation: Hao Y, Sun G D, Dai P, et al. Membrane fouling analysis and cleaning application of arrayed flat sheet membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 122-131.

1 试验材料与方法

1.1 项目情况

本项目位于北京市昌平区的村镇污水处理场站,接受水质为村镇污水和周边的工业废水,出水水质符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 要求(表 1).场站使用缺氧/好氧-膜生物反应器(A/O-MBR)市政污水处理集成装置(图 1 为工艺流程图),设计处理规模 500 m³/d.膜池使用阵列式平板膜,是由北京碧水源膜科技有限公司开发的一种具有独立流道、表面为波纹状、横向集水式的平板膜.膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),支撑层为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄板;每个组件有 6 张膜片,均匀固定在膜盒中,同时膜盒也起到集水的作用,每个组件膜面积为 11 m²[图 2(a)为组件示意图];项目一共 3 台组器,

每台组器分为双层[图 2(b)为组器示意图],上下各安装 15 个阵列平板膜组件,总膜面积共 990 m²(项目阵列平板膜组器详细参数见表 2).该设备共运行两年多,膜池在日常运行状况下的污泥质量浓度为 8 000~12 000 mg/L,平均运行通量 20~25 L/(m²·h),曝气强度 87~100 m³/(m²·h),产水跨膜压差(TMP)在正常状况下稳定于 2~6 kPa.2021 年 10 月由于缺氧池中搅拌器损坏导致污泥质量浓度降低至 3 000 mg/L 以下,阵列平板膜组器在低污泥浓度下运行 3 个月出现了跨膜压差升高的情况,从 6 kPa 升至 29 kPa,发生膜污染,经 2 次恢复性在线清洗后,运行压力恢复至 11 kPa,并在之后的 5 个月内,在运行通量 25 L/(m²·h)、曝气强度 87 m³/(m²·h)、每月一次 500 mg/L 次氯酸钠在线清洗的条件下,运行压力维持稳定(图 3 为运行数据图).

表 1 进出水水质
Table 1 Influent and effluent quality mg·L⁻¹

项目	COD	BOD	TN	NH ₃ -N	TP
进水	350.0±50.0	180.0±20.0	50.0±5.0	35.0±4.5	6.0±1.5
出水	30.0±3.5	6.0±1.5	15.0±2.6	1.5±0.5	0.3±0.1

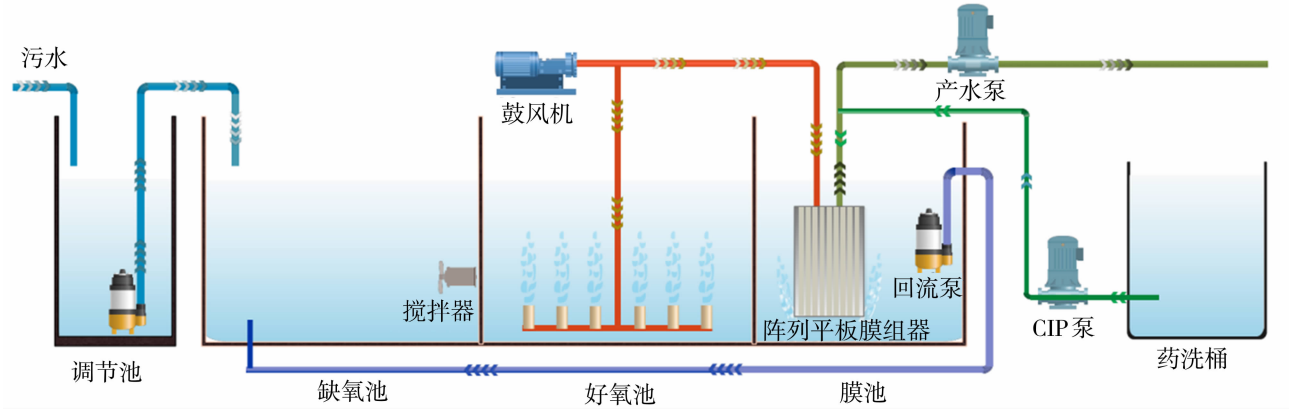


图 1 A/O-MBR 集成污水处理装置工艺流程图
Fig. 1 Flow chart of the integrated A/O-MBR-based sewage treatment equipment

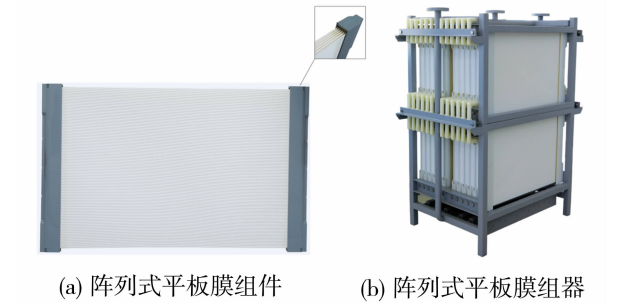


图 2 阵列式平板膜图片

Fig. 2 Pictures of arrayed flat sheet membrane

1.2 试验材料及清洗药剂

选取上述膜组器中污染膜元件作为研究对象,并将元件裁剪成直径为 10 cm 的圆片.采用不同种类、不同浓度的酸洗试剂与碱洗试剂组合使用,并进一步优化组合试剂的清洗顺序、清洗时间,通过考察膜通量的恢复情况,筛选出最优的清洗药剂、浓度、顺序及时间.所用试剂为盐酸、草酸、氨基磺酸、柠檬酸、抗坏血酸和次氯酸钠.其中草酸、氨基磺酸、柠檬酸、抗坏血酸均为分析纯,盐酸溶液质量分数为

36%，次氯酸钠溶液质量浓度为 10 000 mg/L，试验中所用溶液均使用纯水配制或稀释。

表 2 阵列平板膜项目详细参数

Table 2 Detailed parameters of arrayed flat sheet membrane cassettes

参数	数据	参数	数据
项目规模/(m ³ ·d ⁻¹)	500	推荐工作温度/℃	5~35
组器台数/台	3	耐受 pH 值范围	2~11
组器层数/层	2	MLSS 范围/(mg·L ⁻¹)	6 000~15 000
总膜面积/m ²	990	极限跨膜压差/kPa	<85
单个组件膜面积/(m ² ·片 ⁻¹)	11	最大跨膜压差/kPa	<45
运行通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	20~25	反洗压力/kPa	<40

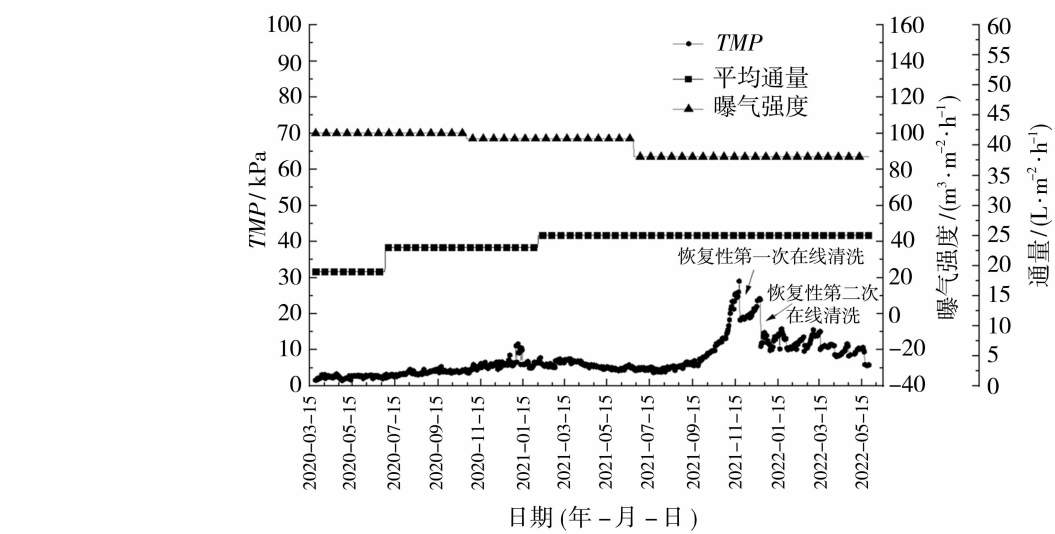


图 3 阵列平板膜运行数据

Fig. 3 Operating data of the arrayed flat sheet membrane

1.3 膜片清洗效果评价方法

1.3.1 膜片清水通量测试

本试验通过膜片的清水通量来评价清洗效果。清水通量的测试装置如图 4 所示，将膜片固定于图中测试位，在超滤杯中加满纯水，水温 20 ℃，往杯中持续注入空气，保持在恒压条件下（跨膜压差 0.1 MPa），待压力稳定、出水均匀后，记录过滤出 50 mL 水所需时间^[6]，清水通量计算公式如式(1)。每种样品 6 组，求其平均值。

$$J=\frac{V}{St}$$
(1)

式中： J 为测试条件下膜片的清水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ ； V 为在 t 时间内膜过滤出的水的体积， L ； S 为水透过的膜面积， m^2 ； t 为测量的时间， h 。

1.3.2 膜片表面形态观测

将膜组器吊出或者降低膜池液位后，即可直接观察膜表面形貌，判断其污染情况。由于膜污染物质附着在膜片上，与清洁膜相比有肉眼可见的明显差异，在触感上也存在明显区别，所以可通过对不同运

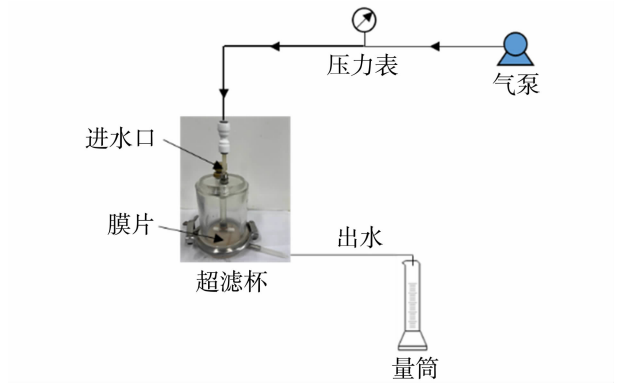


图 4 通量测试装置

Fig. 4 Schematic diagram of the flux detection system
行时段的膜片直接观察初步分析污染类型^[7]。

1.3.3 膜片表面微观形态观测

膜表面微观污染状况采用 Talos L120C 透射扫描电子显微镜对膜表面及断面进行成像观察分析^[8]。将膜元件取出后对膜片进行裁剪取样，样品经干燥与导电处理后，置于样品台上观察，电镜分辨率为：10 kV-1.0 nm，放大倍数为 10 000 倍。

1.4 污染层分析方法及仪器

1.4.1 污染层中无机离子含量的测定

污染层中无机元素含量采用 OPTIMA-800 型号的电感耦合等离子体发射光谱仪测定. 将薄刀片包裹保鲜膜, 与膜面呈 45° 角小心刮下膜片表面凝胶状的湿泥作为污染层样品. 从 $7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 膜片上取污染层样品, 在 20 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液中溶解 2 h 后, 取上清液, 用 0.45 μm 滤纸过滤后测 Ca、Mg、Fe、Al、Si 元素含量.

1.4.2 污染层中含水率、干基有机质含量的测定

污染层中干基有机质含量采用灼烧减量法测定. 先将瓷坩埚事先于 $(600 \pm 20)^\circ\text{C}$ 的马弗炉中灼烧至恒重(连续 2 次称量之差不大于 0.001 g), 记为 m_0 . 称取凝胶泥样(质量 m_1 , 精确至 0.000 1 g), 平铺于瓷坩埚中, 半盖坩埚盖, 然后将其置于电热干燥箱中, 在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘 1 h, 取出后移入干燥器冷却至室温, 称重, 重复上述烘干步骤进行检查性烘干, 每次 30 min, 直至恒重, 记为 m_2 . 最后将坩埚盖好, 将其放入马弗炉中, 在 $(600 \pm 20)^\circ\text{C}$ 灼烧 3 h, 取出后先在空气中冷却 5 min 左右, 再移入干燥器中冷却至室温称重, 重复上述灼烧步骤进行检查性灼烧, 每次 30 min, 直至恒重, 记为 m_3 . 按公式(2)计算凝胶泥含水率 $h(\%)$, 按公式(3)计算凝胶泥中干基有机质质量分数 $w(\%)$:

$$h = \frac{m_1 - (m_2 - m_0)}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$w = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_0 为坩埚质量, g; m_1 为凝胶泥样品质量, g; m_2 为坩埚和烘干样品的质量, g; m_3 为坩埚和烘干样品灼烧后的质量, g.

1.4.3 污染层中溶解性微生物产物(SMP)的测定

SMP 组成复杂, 主要包括多糖、蛋白质、核酸、腐殖酸以及富里酸等物质^[9], 难以进行各组分含量的测定, 因此采用总有机碳(TOC)和多糖与蛋白质的总量来表示凝胶层中 SMP 的浓度. 具体方法如下: 从 $7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 膜片上取样湿泥, 浸泡在 50 mL 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中, 在恒温水浴箱中, 200 r/min、 35°C 条件下振摇 2 h 后, 放入离心机 500 r/min 转速下离心 15 min, 移出上清液并用 0.45 μm 滤头过滤, 所得滤液分别用于 TOC、蛋白质、多糖的测试. 多糖含量采用苯酚-硫酸比色法测定. 蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测得. TOC 含量

采用总有机碳分析仪(TOC-L CPH)基于燃烧氧化非分散红外吸收法测定.

2 结果与讨论

工程中膜污染的检测通常通过 TMP 的变化或通量衰减情况判定. 自 2021 年 10 月 TMP 出现明显上涨后(图 3), 项目现场于 2021-11-11 对阵列平板膜组器吊出观察并对污染膜片取样分析. 实验室清洗优化后得出恢复性清洗的最佳方案为 3 000 mg/L 草酸 + 5 000 mg/L 次氯酸钠各浸泡 2h. 根据实验室及中试测试初步结果, 分别在 2021-11-21 与 2021-12-21 进行了 2 次恢复性在线清洗, 洗后正常运行. 2022-01-07 对工程中的阵列平板膜组器吊出观察膜片状态, 并与 2021-11-11 的污染状态做对比, 清洗恢复状态良好. 膜污染的成因分析、清洗策略优化和清洗效果验证分别详述如下.

2.1 膜污染分析

新膜片的平均清水通量为 $3\,837 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 2021-11-11 取样的污染膜的平均清水通量为 $256 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 通量衰减严重. 以膜片污染前后的通量变化来表征膜片的污染率, 可得膜片污染率高达 93%.

通过对表面污染状况的直接观察发现, 阵列平板膜被严重污染前, 膜片本身颜色和表面波纹清晰可见[图 5(a)](观察日期: 2021-07-15); 而膜污染发生后, 膜面附着一层褐色的致密胶状物, 无法呈现膜片本身颜色[图 5(b)](观察日期: 2021-11-11). 利用扫描电子显微镜对新膜与污染膜进行对比观察可见, 新膜的膜孔清晰且分布均匀[图 6(a)](取样日期 2020-03-20), 而污染膜的表面膜孔已经被致密的黏性物质覆盖, 且夹杂大量颗粒状类无机晶体[图 6(b)](取样日期 2021-11-11). 新膜断面可见清晰的



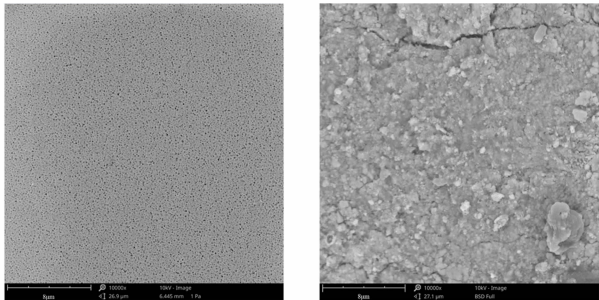
(a) 膜片污染前

(b) 膜片污染后

图5 膜片污染前后表面状态

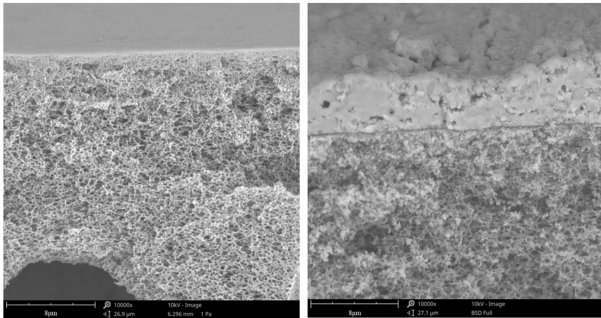
Fig. 5 Arrayed flat sheet membrane surface before and after membrane fouling

致密层及其下方的梯度海绵孔[图 7(a)](取样日期 2020-03-20),而污染膜断面可见膜的致密层上有污染层附着(厚度约 5 μm),孔内有少量结晶状污染物[图 7(b)](取样日期 2021-11-11).



(a) 新膜表面放大 10 000 倍 (b) 污染膜表面放大 10 000 倍

图 6 (a)新膜表面与(b)污染膜表面电镜图对比
Fig. 6 Arrayed flat sheet membrane surface in electron microscope photograph at 10000x magnification before and after membrane fouling



(a) 新膜断面放大 10 000 倍 (b) 污染膜断面放大 10 000 倍

图 7 (a)新膜膜层断面与(b)污染膜断面电镜图对比
Fig. 7 Arrayed flat sheet membrane section in electron microscope photograph at 10000x magnification before and after membrane fouling

膜面污染层的取样测试结果表明(数据如表 3)(取样日期 2021-11-11),污染层含水率 79.8%,干基中无机质质量分数为 73.5%,由此可初步判断膜污染的主因为无机污染.通过 ICP 测得凝胶泥中无机元素 Mg、Ca、Fe、Al 和 Si 的质量浓度分别为 228、1 400、5 384、148 和 428 mg/m^2 ,其中 Fe 和 Ca 所占比例最高.在 $7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 膜片上的污染物中,可溶性有机物质量浓度(SMP 以 TOC 计)为 548 mg/m^2 ,多糖质量浓度 400 mg/m^2 ,蛋白质质量浓度小于 68 mg/m^2 ,因此表面结垢层中也有一定的有机污染.故综合分析得出,此项目膜污染类型为无机-有机复合污染.

表 3 阵列平板膜表面污染物种类及含量

Table 3 Types and contents of pollutants on arrayed flat sheet membrane

凝胶泥污染测试	数据
含水率/%	79.8±1.3
干基无机质质量分数/%	73.5±2.9
干基有机质质量分数/%	26.5±2.9
Mg 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	228±8
Ca 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	1 400±28
Fe 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	5 384±100
Al 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	148±4
Si 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	428±12
SMP 质量浓度(以 TOC 计)/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	548±4
SMP 中多糖质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	400±4
SMP 中蛋白质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)	<68

2.2 膜清洗策略优化

通过对凝胶层的污染分析,初步确定清洗药剂.有机污染部分采用工程上常用的次氯酸钠,由于次氯酸钠是强碱弱酸盐且具有强氧化性,能够削弱有机污染物与膜表面之间的黏附性且能将天然官能团降解为更易被水解的小分子有机物^[10],而村镇污水中的有机污染物以凝胶层居多,故次氯酸钠可以破坏凝胶层的结构使其发生乳化、松动并脱落.无机结晶污染部分采用酸性药剂清洗,主要利用酸溶解膜表面和膜孔道中的 Ca、Mg、Fe 等无机盐,但具体药剂种类、清洗时间等清洗方案需根据污染膜片样品清洗试验确定.此工程项目的清洗方案按照膜片-元件-工程组器来进行逐步放大验证.元件取自工程组器,膜片选自上述污染元件.

2.2.1 药剂种类确定

不同类型的污染需采用不同种类的试剂清洗.本试验膜片表面 Fe、Ca 含量较高,针对这 2 种物质的去除,在工程中可采用的有盐酸、草酸、氨基磺酸、柠檬酸、柠檬酸+抗坏血酸等 5 种酸试剂^[11-13].柠檬酸是工程中最常用的药剂^[14],对金属离子存在络合性,但在 Fe 含量较高的污水中,Fe 被柠檬酸络合后形成的亚铁柠檬酸盐可能会沉淀析出,造成二次污染.草酸酸性较强但具有毒性,对 Fe、Mn 的络合作用强于柠檬酸且具备脱色功能,但可能会易与 Ca 形成草酸钙沉淀堵塞膜孔^[15].氨基磺酸^[16]对钙垢类的溶解性较强但对金属离子无络合作用,更适用于无机结垢严重的污染,对复合污染效果一般.抗坏血酸还原性强,可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,有利于 Fe 的溶解和柠檬酸的释放,一般与柠檬酸复配使用,但价格

较贵^[17]。盐酸对碳酸钙类的硬垢和 Fe 氧化物的清洗效果较好,但由于其具有较强的腐蚀性和挥发性,因此在 MBR 工程中较少使用^[18]。按照工程清洗经验,酸洗药剂质量浓度通常在 2 000~5 000 mg/L 之间,基于控制变量法,选取统一的中间值质量浓度 3 000 mg/L 进行清洗,根据清洗效果确定药剂种类。

有机污染部分采用次氯酸钠清洗,药剂的浓度根据污染程度确定。在 MBR 运行中,针对轻度污染的维护性清洗通常采用的药剂质量浓度为 500~1000 mg/L,针对重度污染的恢复性清洗通常采用的药剂质量浓度为 5 000~8 000 mg/L。由于本项目整体污染严重,影响运行稳定性,污染分析后得出膜的无机污染程度较高(干基中无机质占比 73.5%)、有机污染程度相对较低(干基中有机质占比 26.5%),因此初步确定次氯酸钠质量浓度为 5 000 mg/L。在实验室小试中,采用 3 000 mg/L 酸试剂+5 000 mg/L 次氯酸钠清洗方案进行了清洗对比,结果如图 8 所示。采用草酸试剂清洗后,通量由 256 L/(m²·h)恢复至 2 542 L/(m²·h),清洗效果显著。这是因为草酸既有酸性又具有还原性,同时还具有较强的络合性,对于 Fe 类污染,草酸可与其反应,形成溶于水的络合物。但是有研究表明,草酸如果浓度过高,还可与 Ca 形成草酸钙沉淀,对膜造成二次污染,因此需要进一步优化草酸浓度^[19]。

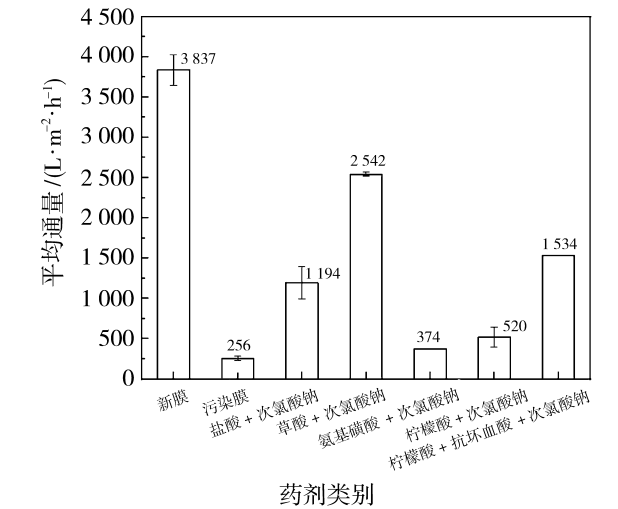


图 8 药剂种类清洗效果对比

Fig. 8 Comparison of cleaning effects on different chemicals

2.2.2 清洗顺序及药剂浓度优化

由于不同的清洗剂对不同的污染物质产生作

用,清洗顺序的选择对膜的清洗效果也至关重要。对于复合污染,其清洗顺序需要考虑主要污染类型。对于无机污染为主的膜,酸性试剂先清洗可去除表面垢层,使内部有机污染暴露出来,进而通过碱性氧化剂清洗恢复。对于有机污染为主的膜,可先使用碱性氧化剂将有机大分子氧化分解为小分子,从而将凝胶层部分洗脱,使无机污染颗粒暴露出来,再使用酸试剂清洗^[20]。从膜面污染层分析结果来看,此膜片是无机污染为主的复合污染,因此按照先酸洗再碱洗的方案清洗。试验考察了草酸与次氯酸钠分步清洗先后顺序及药剂浓度对清洗效果的影响,结果如图 9 所示。污染膜采用 3 000 mg/L 草酸清洗后,再用 5 000 mg/L 次氯酸钠清洗,最终膜片清水通量可由 256 L/(m²·h)恢复至 3 160 L/(m²·h)。5 000 mg/L 草酸+5 000 mg/L 次氯酸钠的清洗效果稍逊,通量恢复至 2 917 L/(m²·h),可能是由于过量的草酸溶液与膜面其他金属元素(如 Ca)形成了不溶于水的沉淀,附着在膜表面及膜孔内,导致提高草酸浓度后通量反而降低^[21]。

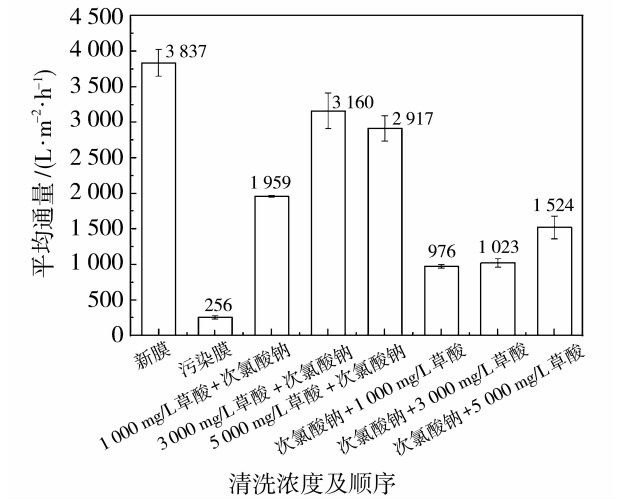


图 9 酸碱试剂清洗顺序及草酸浓度对清洗结果的影响
Fig. 9 Influence of cleaning order and oxalic acid concentration on cleaning effect

2.2.3 药剂浸泡时间优化

通过以上试验初步确定采用 3 000 mg/L 草酸+5 000 mg/L 次氯酸钠的清洗方案后,还需考察药剂浸泡时间对清洗结果的影响。时间需要根据工程经验确定,维护性清洗的浸泡时间通常为 0.5 h,足以使污染程度较轻的膜恢复通量;对于污染程度较重的膜,应适当增加浸泡时间以保证污染物与药剂充分反应,直至恢复通量;恢复性清洗通常需要根据

污染程度,确定其浸泡时间,范围为0.5~3 h. 因此理论上 MBR 的清洗时间一般根据污染程度递增,浸泡时间越长,药剂与污染物质反应越彻底;但也需考虑次氯酸钠的强氧化性可能对膜材料及黏合胶造成损伤,浸泡时间不能无限延长,阵列平板膜的最长浸泡时间通常不超过 8 h. 本试验考虑到现场操作的可行性与经济性,将清洗浸泡时间设置为 4 个梯度,酸试剂与碱试剂分别各浸泡0.5、1、2、3 h,以洗后膜通量恢复至新膜通量的百分比表示清洗的效果,结果如图 10 所示. 当浸泡时间低于 2 h 时,清洗效果随清洗时间显著提升. 当浸泡时间等于 2 h 时,清水通量由 256 L/(m²·h)恢复至 3 227 L/(m²·h),恢复率达到 84%;在电镜下可以清晰看到膜表面污染层消失,膜孔露出,断面孔隙结构清晰,洗后形貌基本恢复(图 11,测试日期 2021-11-17). 当浸泡时间超过 2 h 后,进一步延长浸泡时间非但不能有效提高清洗效果,反而由于膜清洗时无法工作产水,造成不必要的延误. 因此,考虑到工程现场处理水量大、膜组器较多,2 h 的药剂清洗不仅可以达到预期效果,也可节省清洗时间,更快恢复产水.

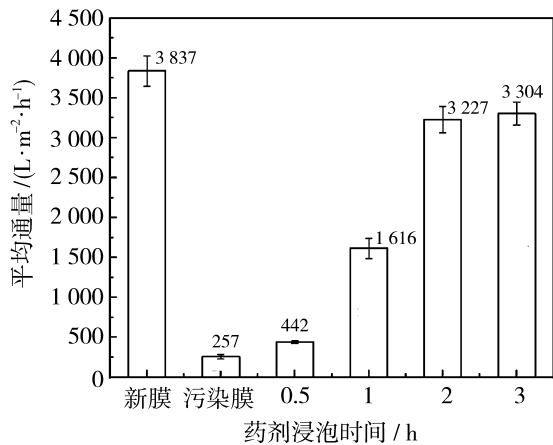


图 10 膜片浸泡时间对清洗结果的影响

Fig. 10 Influence of immersion time on cleaning effect

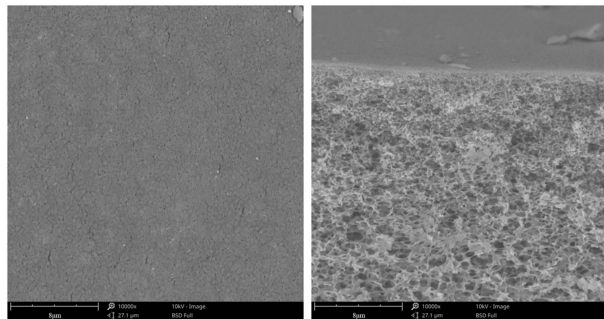
综上,对于此案例中的污染膜,主要是以 Fe、Ca 为主导的无机-有机复合污染,经过系列试验优化,确定此类污染最终清洗方案为先用 3 000 mg/L 草酸浸泡 2 h,再用 5 000 mg/L 次氯酸钠浸泡 2 h.

2.3 膜清洗效果验证

2.3.1 膜元件中试清洗及运行

根据上述实验室小试结果,膜片采用 3 000 mg/L 草酸+5 000 mg/L 次氯酸钠各浸泡 2 h 的清洗效果良好,结合项目现场清洗条件与药剂成本,将实验室中的膜片浸泡改为在线清洗,在水厂中对膜元件

进行中试验证. 由于膜片制成元件后整体清水通量会因流道阻力等原因而降低,所以对膜元件中试的清洗效果按照同一运行通量下的 TMP 变化来表征. 膜元件清洗后,在通量为 18 L/(m²·h)、曝气强度为 80 m³/(m²·h)的条件下运行 15 d,运行数据如图 12 所示. 膜元件洗前 TMP 达 25 kPa,经草酸及次氯酸钠在线洗后 TMP 恢复至 2.9 kPa,即在同一通量运行下,TMP 下降了 88.4%,且在污泥混合液中运行稳定,15 d 后 TMP 仅增长至 3.6 kPa,表明膜元件清洗彻底,运行能力已充分恢复.



(a) 洗后表面放大 10 000 倍 (b) 洗后断面放大 10 000 倍

图 11 最终方案清洗后膜表面和断面形态

Fig. 11 Surface and section of arrayed flat sheet membrane in electron microscope photograph after the final treatment

2.3.2 工程清洗

在 MBR 一体化装置项目的实际工程中,对前述小试及中试的恢复性清洗方案加以优化并实施. 以中小试实验结果作为参考依据,确定清洗的药剂种类和清洗顺序为先草酸后次氯酸钠;结合场地限制和可脱产时间等现场实际情况,将清洗方法优化为在线反洗后浸泡;而对于药剂浓度与清洗时间,由于工程中情况更加复杂,对清洗效果的影响因素众多,如反洗均匀性、组器通量分布管道损失以及水质变化等^[22],因此在中小试清洗方案的基础上,在±10%的范围内调整药剂浓度和浸泡时间,以获得最优清洗条件. 第一次恢复性清洗(2021-11-21 实施)采用与小试完全一致的浓度和时间,即先用 3 000 mg/L 草酸洗后浸泡 2 h,再用 5 000 mg/L 次氯酸钠洗后浸泡 2 h. 洗后 TMP 由 29 kPa 降至 18 kPa,清洗起到了一定的效果但并不彻底,运行 30 d 后又逐渐升高至 24 kPa. 第二次恢复性清洗(2021-12-21 实施)考虑将药剂浓度和浸泡时间各提高 10%用以抵消管道设备损失和均匀性造成的影

响,采用 3 300 mg/L 草酸在线反冲洗后浸泡 2.2 h,再用 5 500 mg/L 次氯酸钠在线反冲洗后浸泡 2.2 h.第二次洗后 TMP 由 24 kPa 降至 11 kPa 并基本保持稳定,即在同一通量运行下,TMP 下降了 62%.膜表面的褐色胶装物质已被有效去除[图 13

(a)],剩余部分占比不到整体膜面的 10%[图 13 (b)](观察日期:2022-01-07),且后 16 个月持续采用高通量[25 L/(m²·h)]运行,未出现压力复涨的现象,工程中阵列平板膜组器的实时运行数据如图 3 所示,说明清洗恢复性良好.

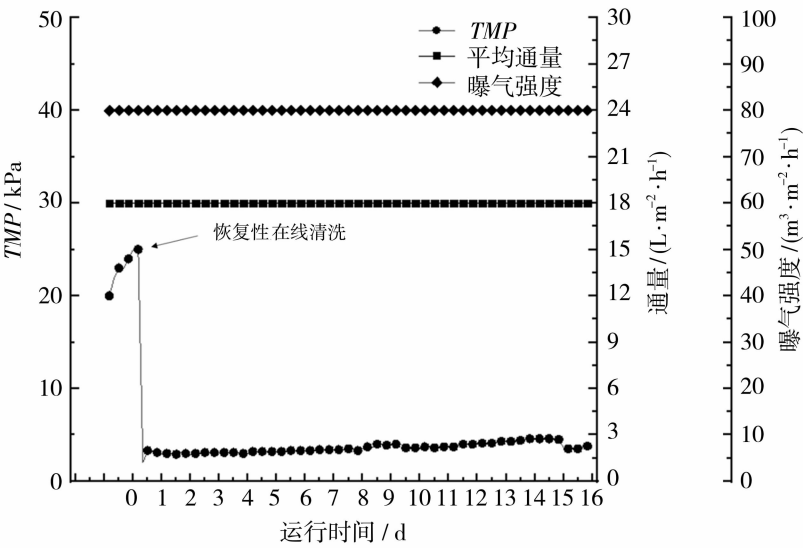
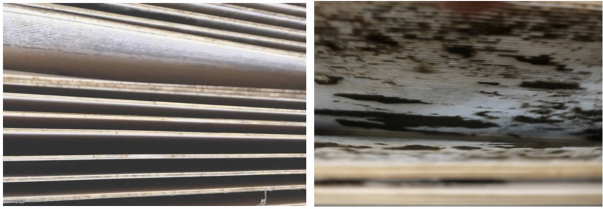


图 12 清洗前后阵列膜元件的运行 TMP 变化
Fig. 12 Change of TMP of arrayed flat sheet membrane unit before and after cleaning



(a)洗后膜面整体清洁状况 (b)局部剩余污染物附着状况 (不足 10%)

图 13 MBR 一体化设备中阵列平板膜洗后表面照片
Fig. 13 Surface of arrayed flat sheet membrane after cleaning in integrated MBR-based sewage purification equipment

3 结论

通过对阵列平板膜的污染分析、清洗试验与工程验证表明,针对无机物为主导的无机-有机复合膜污染,可采用在线反冲洗的方式进行恢复性清洗,先用 3 300 mg/L 草酸在线反洗后浸泡 2.2 h,再用 5 500 mg/L 次氯酸钠在线反洗后浸泡 2.2 h,洗后膜通量恢复良好.

通过一体化污水处理装置中 26 个月的运行数据,阵列平板膜的清洗维护均为在线反冲洗,未进行

过离线冲洗或浸泡,在严重污染后可通过在线清洗后恢复.说明阵列平板膜在市政污水中具有较强的运行性能和较好的清洗恢复性,具有很强的应用潜力.

参考文献:

[1] 吴立群,唐婷婷,张园园,等.新型 MBR 平板膜及膜堆研究进展[J].浙江化工,2020,51(10):4.
[2] 张 姣,肖 康,梁 帅,等.膜技术在中国市政污水处理与再生中的应用现状与未来挑战[J].环境工程,2022,40(3):1-6.
[3] Corsino S F, Di Bella G, Traina F, *et al.* Membrane fouling mitigation in MBR via the Feast-Famine strategy to enhance PHA production by activated sludge[J]. Membranes, 2022, 12(7): 703.
[4] 班福忱,杨诗源.水处理中超滤膜污染及其应对方式研究进展[J].水处理技术,2021,47(4):15-19.
[5] 陈 鹏,张绍青,张立秋,等.MBR 中膜污染表征手段的研究进展[J].工业水处理,2021,41(8):25-33.
[6] 卜 凡.混凝、吸附与氧化预处理对超滤工艺水处理效能和膜污染的影响[D].济南:山东大学,2019.
[7] 张 雷,田雪咏,史立伟,等.MBR 膜污染防治策略研究现状[J].环境工程,2023,41(S1):174-178.

- [8] Lay H T, Yeow R J E, Ma Y, *et al.* Internal membrane fouling by proteins during microfiltration[J]. *J Membr Sci*, 2021, 637: 119589.
- [9] Teng J, Zhang M, Leung K, *et al.* A unified thermodynamic mechanism underlying fouling behaviors of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2019, 149: 477—487.
- [10] Li K, Li S, Huang T, *et al.* Chemical cleaning of ultrafiltration membrane fouled by humic substances: Comparison between hydrogen peroxide and sodium hypochlorite[J]. *Int J Environm Res Public Health*, 2019, 16(14): 2568.
- [11] Wang Z, Ma J, Tang C Y, *et al.* Membrane cleaning in membrane bioreactors: a review[J]. *J Membr Sci*, 2014, 468: 276—307.
- [12] 孙金旭. 微滤膜界面生物型污染特征与影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [13] Gul A, Hruza J, Yalcinkaya F. Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini-review[J]. *Polymers*, 2021, 13(6): 846.
- [14] Martin V N, Tong J, Yu D, *et al.* Membrane fouling characteristics of a side-stream tubular anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating domestic wastewater[J]. *Processes*, 2018, 6(5): 50.
- [15] Lin B, Heijman S G J, Shang R, *et al.* Integration of oxalic acid chelation and Fenton process for synergistic relaxation-oxidation of persistent gel-like fouling of ceramic nanofiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021, 636: 119553.
- [16] Dutta A, Kalam S, Lee J. Elucidating the inherent fouling tolerance of membrane contactors for ammonia recovery from wastewater[J]. *J Membr Sci*, 2022, 645: 120197.
- [17] Omar J M, Nor M Z M, Basri M S M, *et al.* Clarification of guava juice by an ultrafiltration process: Analysis on the operating pressure, membrane fouling and juice qualities[J]. *Food Research*, 2020, 4(Suppl): 85—92.
- [18] Aguiar A, Andrade L, Grossi L, *et al.* Acid mine drainage treatment by nanofiltration: a study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing[J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 192: 185—195.
- [19] 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.
- [20] 刘 琛, 李 亮, 钱光升, 等. 膜生物反应器膜污染与控制研究进展[J]. *环境保护与循环经济*, 2017, 37(10): 20—25.
- [21] 李秀芬, 周 强, 陈春梅, 等. MBR 处理生活污水的膜污染特征及其清洗[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(23): 27—30.
- [22] 郝 燕, 孙广东, 代 攀, 等. 阵列平板膜在 MBR 系统中的运行效能分析[J]. *环境工程*, 2023, 41(5): 147—153, 162.

Membrane fouling analysis and cleaning application of arrayed flat sheet membranes

HAO Yan¹, SUN Guangdong^{1,2}, DAI Pan¹, ZHANG Yu¹,
LI Yan¹, ZOU Haoran¹, XIAO Kang³

(1. Beijing Origin Water Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China;

2. Urban-Rural Water Environment Technology Research and Developments Center of China Jiaotong Group, Beijing 100029, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: Membrane fouling is a common problem in membrane bioreactor (MBR). Regular cleaning of membrane cassettes is an effective method to alleviate membrane fouling in engineering applications. The arrayed flat sheet membrane, as a kind of membrane with corrugation, has the advantages of high density, high flux and being free of off-line cleaning. This article introduces the application case of arrayed flat sheet membrane in integrated MBR-based sewage purification equipment and its chemical cleaning scheme. In this case, the membrane fouling was serious, resulting in a pure water flux of only 7% of the new

membrane. The amounts of Fe and Ca in the inorganic-organic composite layer on the membrane surface reached 5 384 mg/m² and 1 400 mg/m², respectively, and the total organic carbon content reached 548 mg/m² (with an polysaccharide concentration of 400 mg/m²). After a restorative online cleaning using oxalic acid and sodium hypochlorite, the transmembrane pressure of the arrayed flat sheet membrane recovered from 29 kPa to 11 kPa. The equipment was then operated continuously at a flux of 25 L/(m²·h), with a monthly maintenance cleaning using 500 mg/L sodium hypochlorite solution. During the five-month monitoring period, the transmembrane pressure did not fluctuate significantly, showing good operation stability. The result indicated that organic matter played a key role in the inorganic-organic combined fouling, and the maintenance cleaning using sodium hypochlorite could effectively remove organic foulants from the arrayed flat sheet membrane, thus curbing the formation of subsequent combined fouling.

Key words: arrayed flat sheet membrane; membrane fouling; MBR; case study; rural wastewater; integrated sewage purification equipment

(上接第 121 页)

Preparation and properties of composite nanofiltration membrane for fine separation of aromatic components from tobacco

*LIU Chunbo^{1,2}, XU Ruisong², JIANG Wei¹, LI Yong¹, SI Xiaoxi¹,
YANG Ji¹, ZHU Ruizhi¹, ZHANG Fengmei¹, TANG Shiyun¹,
YANG Mingquan¹, ZHANG Ran², HOU Mengjie², LI Lin²,
WANG Tonghua²*

(1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry R&D China Tobacco Yunnan Industry Co. , Ltd. , Kunming 650231,China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, R&D Center of Membrane Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024,China)

Abstract: PA/PMIA composite nanofiltration membranes were prepared for fine separation of aromatic components in tobacco extract, in which the polyamide (PA) layer was composited on the surface of poly (*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) ultrafiltration membranes through interfacial polymerization reaction. When the concentration of piperazine (PIP) in aqueous phase was 0. 5 %, the concentration of trimesoyl chloride (TMC) in oil phase was 0. 15%, and the interfacial reaction time was controlled at 30s, the performance of PA/PMIA composite nanofiltration membrane prepared was optimal. It exhibited a pure water flux of up to 63. 8 L/(m² · h), a glucose rejection rate of 91. 52%, and a cutoff molecular weight of 180. The PA/PMIA composite nanofiltration membranes were used to filter and separate tobacco extract, and the concentration of nicotine and alkaloid in the filtrate was greatly reduced, achieving the separation and concentration of aroma components in tobacco. Additionally, the application of a two-stage filtration process combining ultrafiltration and nanofiltration allowed for a more precise separation of tobacco extracts, resulting in a greater variety of aroma components and higher concentrations of alkaloids and nicotine.

Key words: poly (*m*-phenylene isophthalamide); nanofiltration membrane; interfacial polymerization; membrane based separation technology; separation and concentration of aroma components from tobacco extracts