

维护性清洗的 MBR 膜复合污染机理及清洗优化

汪海洋¹, 王维红^{1*}, 楼强², 吴一平²

- 新疆农业大学 水利与土木工程学院, 乌鲁木齐 830052;
- 新疆昆仑新水源河西水务有限责任公司, 乌鲁木齐 830000

摘要: 攻克膜污染是保障膜生物反应器(MBR)工艺长期稳定运行、降低能耗与运维成本的核心挑战,其中,在线维护性清洗(CEB)后膜污染的再生与演化机制尤为复杂。为揭示新疆某A²/O-MBR污水处理厂连续运行4年后膜污染的形成机理和优化当前工程清洗的策略,本研究采用扫描电镜、原位拉曼光谱仪、X-射线荧光光谱仪、傅里叶红外光谱仪等对膜面污染机理进行了系统揭示并根据机理优化了清洗策略。研究表明:MBR膜无机与重金属污染物主要由Cd、Si、Al、As形成;有机污染的核心是一个由蛋白质、多糖和脂质构成凝胶网络,并以腐植酸类顽固芳香族化合物为稳定骨架的梯度复合有机层;CEB后膜表面残留的由蛋白质与腐植酸紧密交联构成的致密复合层是引发污染快速再生的根本原因;基于MBR膜复合污染交联网络机理提出“氧化为主、酸洗为辅、高频短时、按需触发”的精准清洗策略。小试优化方案有效减缓了膜污染进程,较原方案平均膜通量提升29.0%,对结垢元素展现出高效去除能力,实现了即时的通量提升与污染控制,为工程清洗的策略优化调整提供了理论依据和实践支撑。

关键词: MBR工艺;膜污染;化学增强反冲洗(CEB);膜通量

中图分类号: TQ028; X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0096-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.010

膜生物反应器(MBR)工艺采用微滤/超滤膜分离代替活性污泥重力沉降实现固液分离,因其占地面积小、出水水质优良、模块化安装和自动化操作而在全球范围内广泛应用于市政和工业废水处理^[1-3]。我国关于MBR的研究应用起步晚却发展迅速,目前MBR工艺在我国的应用规模已经位居世界第一^[1]。然而,MBR工程应用数量近年在全球市场骤降,与其在中国市场不断升温的“热像”形成鲜明对比,究其深层次原因主要是MBR工艺中膜污染和膜老化带来的工程经济性问题^[4]。MBR中空纤维

超滤膜污染是由膜自身性质、污泥混合液特性及水力学操作条件等多因素共同作用的结果^[5-7]。虽然国内外众多学者在针对减轻膜污染方面已经进行了许多工作^[7-10],但MBR膜的污染仍不可避免。膜工程清洗以在线维护性清洗(也称为化学增强反冲洗,CEB)为主,是MBR去除膜污染、确保膜过滤稳定运行的方式中最受关注和最常用的有效手段^[11-12]。

虽然现有的国内外学者围绕MBR膜污染和清洗方面开展了很多研究,但大多是基于实验室条件下搭建的小试或中试规模系统,存在研究规模受限、

收稿日期: 2025-10-29; 修改稿收到日期: 2026-01-09

基金项目: 新疆水利工程安全与水灾害防治重点实验室(ZDSYS-YJS-2024-08)

第一作者简介: 汪海洋(2001-),安徽六安人,主要研究方向为水处理与污水资源化利用。*通讯作者, E-mail: 2209319288@qq.com

引用本文: 汪海洋, 王维红, 楼强, 等. 维护性清洗的 MBR 膜复合污染机理及清洗优化[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 96-105.

Citation: Wang H Y, Wang W H, Lou Q, et al. Mechanism of composite fouling and optimization of maintenance cleaning for MBR membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 96-105.

操作参数固定化且配水水质理想化等局限性问题,且只关注目标污染物和各影响因素对膜通量的影响,而缺乏从膜面污染物整体类型出发对其形成的污染机理进行阐释^[13-16]。另外,膜污染后的化学清洗优化策略多集中于清洗参数(试剂浓度、投药时间)的调整,属于被动响应,未能从根本上针对污染机理优化化学清洗工艺^[17-18]。因此,深入探究实际运行工况下大型 MBR 工程中化学清洗方式对膜污染的作用机制,系统揭示清洗后膜污染的发展规律,对于构建科学的膜系统维护手段、优化清洗工艺参数、保障 MBR 工艺的稳定高效运行,具有重要的理论意义与实践价值。

本研究以中国新疆一座处理能力为 12 万 m³/d 的大型地下 A²/O-MBR 厂为研究对象,开展了膜面污染物及污染表征实验,使用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、X-射线荧光光谱仪(XRF)、傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)和原位拉曼光谱仪(Raman)对在线维护性清洗前后的 MBR 膜内外表面进行了分析,对膜面污染层污染物的关键组分及其物化特性进行系统分析,明晰膜污染形成机制;设计针对性清洗方案,达到提升清洗效率、降低清洗成本的目的。本研究的结果将针对低温区高有机负荷污水的 MBR 膜污染提供更为全面、深入的认识,为大型 MBR 厂获得高效低成本的清洗工艺提供方法参考,并为学界提供一些工程层面复杂因素耦合的 MBR 膜污染机理和清洗机制见解。

1 材料与方 法

1.1 工程概括及膜丝参数

该污水处理厂位于新疆乌鲁木齐市,设计规模共 2×10⁵ m³/d,其中二期采用 A²/O+MBR 工艺,处理能力为 12×10⁴ m³/d,分东西两个廊道各十个膜池。原水以城镇居民生活污水为主,并含有部分工业废水。膜组件为聚偏氟乙烯(PVDF)材料的中空纤维帘式超滤膜,具体膜丝参数见表 1。取投入运行约 4 年的膜组上采集代表性膜丝样品(即无积泥板结、断丝、外观正常)80 根,清洗前后膜丝均采用相同水质同一膜池、平行位置同一膜组器。

1.2 工程清洗方案

该厂在线化学清洗流量设定值为 155 m³/h,管道+膜丝充满药液需要 15 m³。在通常情况下,CEB 一周一次,NaClO 质量浓度为 1 200 mg/L。具体的清洗步骤见表 2。

表 1 MBR 膜丝参数

Table 1 MBR membrane fiber parameters

膜名称	MBRU	
膜丝参数	膜材质	PVDF
	断裂力/N	>100
	膜丝内/外径/mm	0.95/2.0 或 0.95/2.45
	膜丝平均孔径/μm	0.3
使用参数	有效长度/mm	1 850
	平均设计通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	15~25
使用参数	最大跨膜压差/kPa	35
	极限跨膜压差/kPa	80

表 2 MBR 在线化学清洗流程

Table 2 MBR online chemical cleaning process

步骤	说明	持续时间/min
1	需清洗的廊道停止过滤,开始曝气	5
2	关闭廊道进水及污泥回流,停止曝气	—
3	反冲洗	3
4	将清洗药剂反向输入膜丝和管道	5
5	停歇——保证药剂和膜丝表面一定的接触时间	5
	步骤 4 和步骤 5 重复 3 遍	—
6	静置	55
7	不加药的清水反向冲洗膜丝和管道内部的化学药剂	1
8	开启空曝气	30
9	重新开始正常过滤产水	—

1.3 试验方法

1.3.1 MBR 膜样品处理

取相同长度的膜丝样品进行冷冻干燥处理(冷冻温度-50℃、真空度 1 000 Pa、干燥时间 12 h/36 h),对清洗前后膜内外表面进行形貌特征分析;采用液氮(工业级,纯度 99.99%)表面脆化剥离获取膜外表面和膜内框架,进行污染物质定性及定量分析,通过预实验,将膜组件浸泡入液氮中 24 h,室温自然解冻 30 min,剥离膜丝脆化表皮,抽离内部尼龙框架层,研磨细化并用压片机分别将材料进行压实制片,分析其中有机、无机污染物的组成及浓度,识别膜面上的主要污染物类别。

1.3.2 分析方法

膜的形貌特征采用德国卡尔蔡司股份公司的 ZEISS SUPRA55VP 型扫描电镜分析;膜的晶体结构采用德国 BRUKER 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析(发射电流 10 mA,加速电压

30 kV,扫描角度范围为 10°~75°,室温下扫描速度为 0.04°/s;金属及重金属分布采用 A-650 型 X-射线荧光光谱仪(XRF)分析;有机物采用 WQF-530A 型红外光谱分析仪(FTIR)和 HORIBA 的 XploRA Plus 型原位拉曼光谱分析仪测试分析(FTIR:扫描次数 32 次、测试波数范围 300~3 900 cm⁻¹;Raman:激发波长 532 nm、激光功率 50 mW)。

1.3.3 膜污染及清洗效果评价方法

为科学评价膜污染程度与清洗效果,需消除水温变化引起的黏度差异及跨膜压差波动对膜通量的影响,将实测膜通量标准化为标准条件下的比通量。具体方法为:选取 2023~2024 年西侧 1 号膜池每月维护性清洗(CEB)后第 7 天的运行数据,包括日处理水量(产水量)、水温、跨膜压差(TMP)及膜组器参数,通过中控系统记录获取。具体计算方法如下^[19-22]:

1) 膜通量计算:膜通量 J [L/(m²·h)] 根据日产水量与膜总面积计算。

$$J = Q/A \quad (1)$$

式中:Q 为日产水量,L/d;A 为膜总面积,m²。

2) 黏度校正:根据水温 T (°C) 计算实际过滤液黏度 μ_T (Pa·s)。

$$\mu_T = \mu_{20} \times e^{\left(\frac{2400}{T+273} - \frac{2400}{293}\right)} \quad (2)$$

式中: μ_{20} 为 20 °C 时水的黏度。

3) 跨膜压差(TMP)标准化:为消除 TMP 波动影响,将实测通量校正至标准跨膜压差,其中 $TMP_{设计最大} = 35$ kPa。

$$J_{标准TMP} = J \times \frac{TMP_{设计最大}}{TMP_{实际}} \quad (3)$$

4) 标准比通量计算:将经 TMP 校正后的通量进一步校正至标准水温 20 °C 下的比通量 J_{20} 。

$$J_{20} = J_{标准TMP} \times \frac{\mu_T}{\mu_{20}} \quad (4)$$

该值即为消除温度与压力影响后的标准化膜比

通量,用于真实反映膜污染状态。

5) 清洗效果评价指标:计算清洗前后透水率 K [$K = J_{20}/TMP$, L/(m²·h·kPa)] 的变化;以新膜比通量 K_0 为基准,计算清洗后比通量恢复程度:

$$\gamma = \frac{K_{清洗后}}{K_0} \quad (5)$$

通过上述标准化处理,可排除水温与操作压力波动对膜通量的干扰,更真实地揭示膜污染累积与清洗效果,为后续污染机理分析与清洗策略优化提供可靠数据基础。

1.3.4 实验室清洗小试方案

实验室清洗小试的具体示意如图 1 所示。清洗药剂采用质量分别为 0.55% NaOH + 0.1% NaClO + 0.5% 柠檬酸,按碱-酸-氧化剂的顺序进行,每种清洗剂设置 3 个浓度梯度,统一控制清洗时间 30 min、分段浸泡各 15 min、清洗温度 15 °C、清洗流速 0.05 m/s、蠕动泵转速 44 r/min,确保变量唯一。

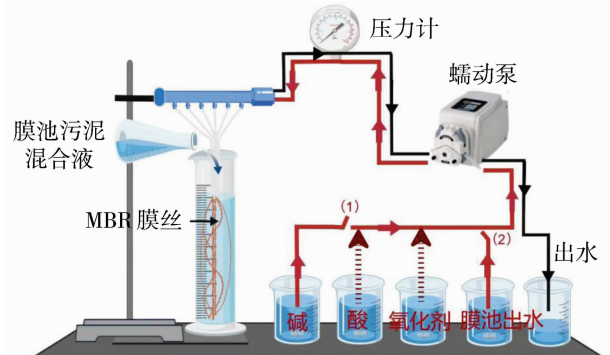


图 1 试验搭建示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2 结果与讨论

2.1 原水水质分析

设计进水、排放标准及 2023~2024 年月平均进水水质见表 3。

表 3 设计进水、排放标准及 2023~2024 年月平均进水水质

Table 3 Design Intake, discharge standards and water quality of 2023~2024

指标	COD	BOD ₅	NH ₃ -N	TN	SS	TP
设计进水/(mg·L ⁻¹)	≤620	≤280	≤55	≤65	≤350	≤7
一级 A 标准/(mg·L ⁻¹)	≤50	≤10	≤5	≤15	≤10	≤0.5
2023 年月平均进水/(mg·L ⁻¹)	742.01	321.24	61.76	69.28	353.76	7.37
2024 年月平均进水/(mg·L ⁻¹)	769.44	362.37	68.93	76.42	357.96	8.20

从表 3 不难看出,该厂正面临进水污染物浓度全面、持续超标的严峻挑战,且恶化趋势明显。有机污染负荷极为突出,2024 年 COD 和 BOD₅ 已分别

超出设计值的 24% 和 29%,对微生物系统构成巨大冲击。同时,氮污染问题日益加剧,氨氮(NH₃-N)和总氮(TN)的超标率分别达到 25% 和 18%,对硝

化过程的稳定运行构成严重威胁。悬浮固体(SS)和总磷(TP)的持续超标,则进一步增加了处理负荷与难度。此外,2023 和 2024 年 B/C 分别为 0.43、0.47,整体展现较好的生物降解潜力;C/N 分别为 4.64、4.74,表明进水中的碳源对于反硝化细菌的利用而言相对充裕;BOD₅/TP 分别为 43.59、44.19,表明进水中的有机物含量基本满足生物除磷的需求;TN/TP 分别为 9.40、9.32,这意味着为微生物的增殖提供了理想的生存条件。前端活跃的生物降解系统为 MBR 膜污染带来巨大隐患的同时,面对持续超标的进水水质,MBR 系统膜污染风险加剧,需重点关注有机与无机复合污染。

2.2 工程清洗效果分析

对 CEB 后的膜通量随时间变化情况进行标准化后如图 2 所示。现有的工程 CEB 能将膜通量恢复至 30 L/(m²·h)左右,虽然超出最大平均设计通量 25 L/(m²·h),随即 36 h 后立马恢复至平均设计通量 15 L/(m²·h)之下,这与该水厂 CEB 之后膜通量下降速率过快的情况一致。这说明该水厂现有的 CEB 方案清洗上限能力差、清洗后维系平均设计膜通量时间短。60 h 后膜通量下降速率大大减缓至 7.5 L/(m²·h)左右,这说明此时污染已经形成并建立了稳定的污染层结构。CEB 前后的标准化膜比通量恢复率及透水率变化如图 3 所示。数据分析表明,现有的 CEB 清洗策略已面临显著的效能瓶颈,难以实现对膜污染的高效根除。尽管从透水率的绝对提升值来看,两次清洗后数据均有显著回升,但这仅说明其清除了当期内主要的流通阻力。CEB 清洗仅能恢复约 56.7% 的损失通量,这意味着

即便经过最深入的化学清洗,仍有超过四分之一的膜污染是不可逆的,或为现有方法无法去除的深层污垢。以上两个指标共同印证,当前清洗方案只能作用于部分污染物,而对于导致膜性能永久性衰退的顽固性污垢束手无策。因此,透水率短期回升的表象,无法掩盖由比通量恢复率所揭示的长期性能衰退。为确保 MBR 系统的长期稳定运行与经济性,必须超越现有以化学清洗为主的运维范式,积极探索并开发能够更彻底恢复膜通量的新一代清洗或抗污染技术。

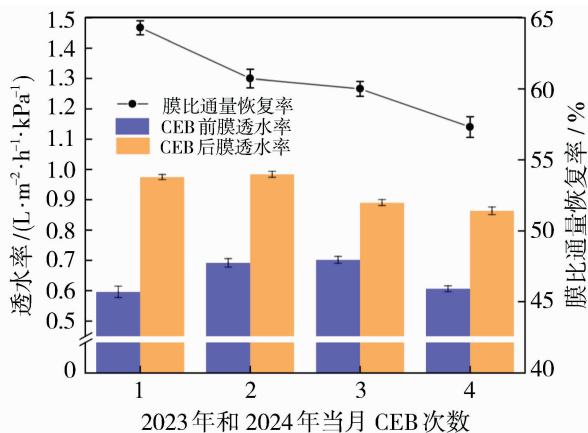


图 3 CEB 前后的标准化膜比通量恢复率及透水率变化
Fig. 3 Variation in normalized specific membrane flux recovery rate and water permeability before and after CEB

2.3 膜的微观形态及污染机理分析

MBR 的膜污染是一个动态的、多步骤的过程,其始于分子级别的相互作用,并最终形成宏观的滤饼层^[23]。采用 SEM 测试可以观察清洗前后和投入生产 2 d 后的不同膜表面清洗作用机制以及污染形成的机理,结果如图 4 所示。图 4(a)~4(c)展示了膜外侧从污染到在线清洗再到污染形成的微观形貌。图 4(a)污染膜外表面出现大孔和微生物产物。经过在线清洗后,图 4(b)区域化出现 PVDF 膜面结构,说明在在线清洗的水力反冲洗作用下,可以部分去除黏结吸附力较小的滤饼层,但作用力有限,更多只是“掀开”表面滤饼层。后续在图 4(c)也可以观察到半脱落的滤饼层堆积、贴合,重新形成层级。微生物代谢分泌产生的各种有机物质,在发挥“胶水”作用的胞外聚合物(EPS)和填充作用的溶解性微生物产物(SMP)的共同努力下形成菌胶团,共同将半脱落的滤饼层重新固定,膜污染再次加剧^[24]。与正常膜污染速率不一样的是,在线水力冲洗后形成的高比表面积为微生物提供更多的栖息场所,后续膜

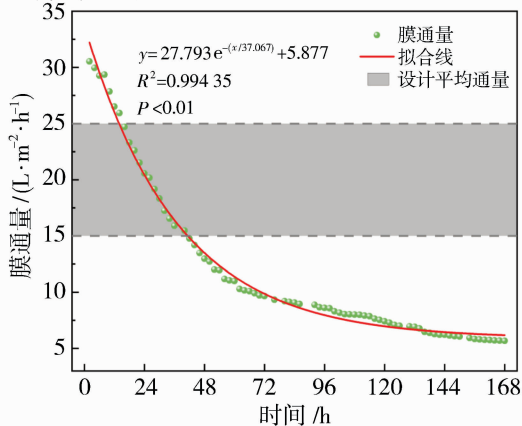


图 2 CEB 后 7 d 内实际工程运行的标准化膜通量变化
Fig. 2 Variation of normalized membrane flux in actual engineering operation within 7 d after CEB

污染速率将会大大提升。这也与该水厂在线清洗后,膜通量短暂上升后短时间内又迅速下降的生产情况相呼应。图 4(d)~4(f)展示了膜内侧在污染形成、在线清洗后及再次污染过程中的典型微观形貌变化。在经历在线水力冲洗后,图 4(e)、4(f)中可见膜内侧 PVDF 材料出现向膜外侧方向的凹陷。该形变方向与正常运行中由外向内的过膜水流方向相反,表明冲洗过程中可能存在反向压力冲击或流态扰动,长期作用将导致 PVDF 材料发生机械疲劳

损伤,从而加速膜结构老化并影响其使用寿命。从污染组成来看,膜内侧所观察到的污染物主要为微生物代谢产物(如 EPS/SMP)。考虑到膜标称孔径为 $0.3 \mu\text{m}$,这些有机物并非以整体进入方式迁移,更可能是以溶解态或亚微米级胶体形式透过滤膜,并在内侧表面重新聚集、沉积,甚至进一步形成菌胶团。该类污染物一旦嵌入 PVDF 孔道或附着于膜内表面,在线水力清洗难以有效去除,从而导致污染在膜内侧持续累积与发展,形成不可逆的污垢层。

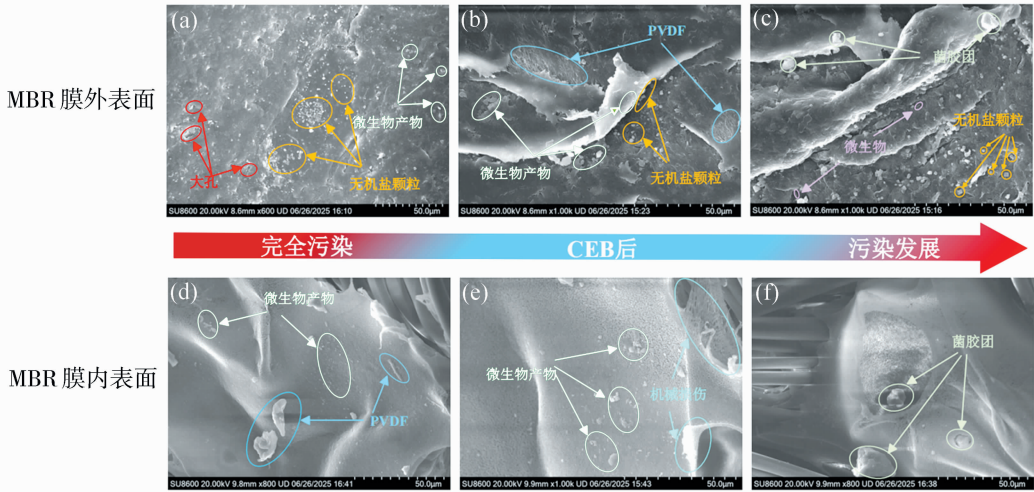


图 4 污染-CEB-再次污染的 MBR 膜内外 SEM 图

Fig. 4 SEM Images of MBR membrane during the fouling cycle: contamination-CEB-re-contamination

2.4 膜内外无机晶体发展及重金属污染机理分析

对 CEB 前后的膜内外侧的膜材料进行了重金属和晶体试验分析,结果如图 5 所示。在图 5 中,XRD 测试观察到的晶体在 MBR 膜内外表现出很大的差异性,是膜内外过滤积累差异、工业废水复杂组分、化学清洗过程的转化作用三者共同导致的结果。在图 5(a)中清洗前膜外表面检测到的晶体为 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (钾镁硫酸盐复盐,浓度极化与微生物活动诱导结晶)、 $\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_{20})\text{O}_{48} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (沸石类硅铝酸盐,工业矿物颗粒直接截留)和 $(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{Pb}_{27}(\text{Sb}, \text{Bi})_{19}\text{S}_{57}$ (复杂硫酸盐矿物,硫酸盐还原菌驱动多金属硫化),清洗前膜内表面检测到的晶体为 $\text{Se}_3\text{P}_4\text{O}_6$ (硒磷酸盐,工业硒/磷残留物穿透结晶)、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$ (钡铅硫酸盐固溶体,重金属离子共沉淀)、 GeP_2O_7 (焦磷酸锆,高科技产业锆/磷残留物反应)和 BaGeO_3 (锆酸钡,工业锆与钡盐二次化合)。在图 5(b)中清洗后膜内表面检测到的晶体为 GeLi_2Zn (锆锂锌合金,高科技产业纳米颗粒穿透沉积)、 $\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}$ (铜铁钛合金,金属加工废水纳米

颗粒残留)、 $\text{Al}_6\text{Mn}_6\text{Zr}$ (铝锰锆合金,工业合金磨损纳米颗粒渗透)和 Co_2NbSn (钴铌锡合金,磁性材料/电子产业纳米颗粒沉积),清洗后膜外表面检测到的晶体为 $\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}$ (复杂硫酸盐矿物,微生物驱动成矿)、 $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{F}_{18}$ (氟锑酸盐配合物,工业废水和膜腐蚀)、 MnAlF_5 与 CdMnF_5 (重金属氟化物复盐,工业废水和膜腐蚀)、 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (钾镁硫酸盐复盐,浓度极化与蒸发结晶)。

在图 6 中,对清洗前后 MBR 膜内外表面的 XRF 检测出几种主要 ($\geq 3 \text{ mg/kg}$) 元素,分别为 Cd、Si、Al、As,这是膜池污水中众多元素在膜上富集的自然选择现象。As 和 Cd 形成的砷酸盐和硫化物具有超低溶解度,并且化学稳定性强,而 Si 和 Al 具有固有的颗粒物形态,通过膜的物理筛分作用被强制截留并富集。污染层以 Si 和 Al 的无定形凝胶及颗粒物为物理骨架,XRF 数据显示二者质量占比极高,而 XRD 却鲜有对应晶体检出,证明它们主要作为非晶态基质存在,通过机械截留构成污染层的主体,为其他污染物提供了附着场所。其次,As

和 Cd 作为特征性工业毒素,通过迥异而顽固的路径富集。镉在外表面凭借微生物驱动的硫酸盐还原作用,形成极难溶的硫化镉(CdS)并被 XRF 精准捕

获其巨额含量,尽管其结晶度差而常被 XRD 忽略。同时,XRF 数据显示清洗后镉的相对含量因有机物去除而表观浓缩,凸显了其难以清除的特性。

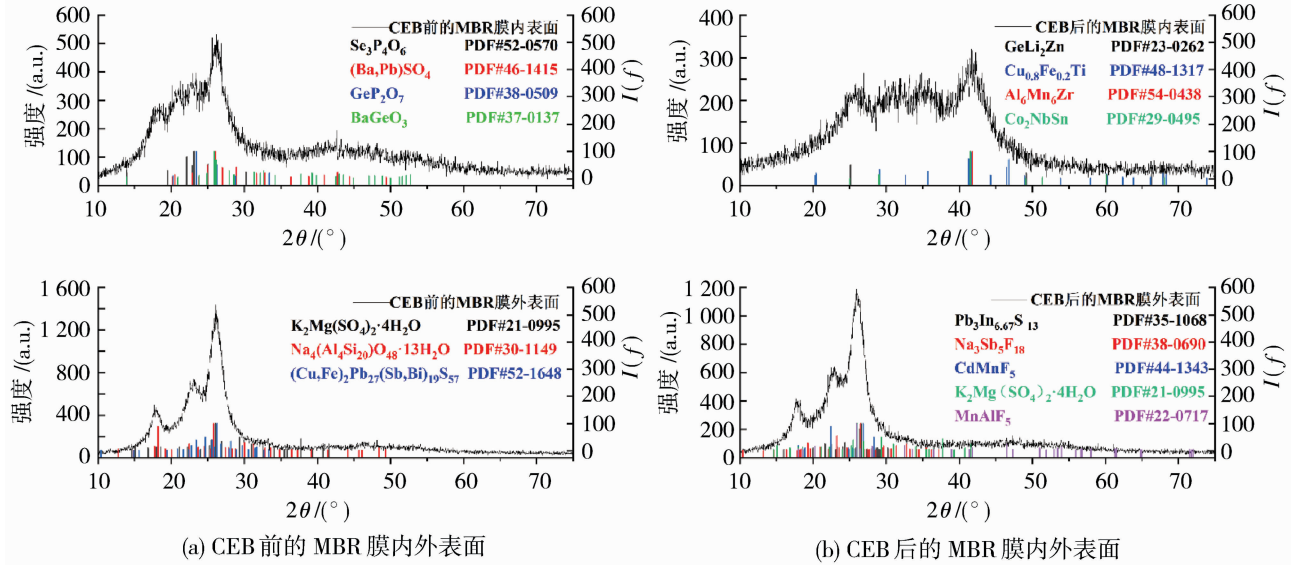


图 5 CEB 前后 MBR 膜内外表面 XRD 测试衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of MBR membrane surfaces (internal/external) before and after cleaning

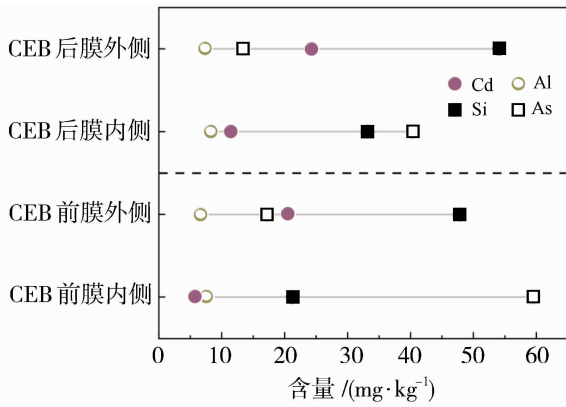


图 6 MBR 膜内外表面主要重金属和金属元素含量

Fig. 6 Content of major heavy metals and metallic elements on MBR membrane surfaces (internal/external)

2.5 膜内外有机污染物分析及污染机理分析

测定了 CEB 前后的膜内外侧的膜材料的傅里叶红外光谱和原位拉曼光谱,结果如图 7、图 8 所示。

膜面污染层的傅里叶变换红外光谱图(图 7)显示,在官能团区,污染膜于 2 800~3 000 cm⁻¹ 的 C-H 伸缩振动峰显著增强与宽化,证实污染物引入了大量脂肪族结构,且外侧峰强明显高于内侧,直观反映了外侧膜面因直接接触原水而优先富集了微生物碎片、脂质等疏水性有机物。在 1 650~1 720 cm⁻¹ 的羰基区,膜外侧表现为高强度、多峰叠加的

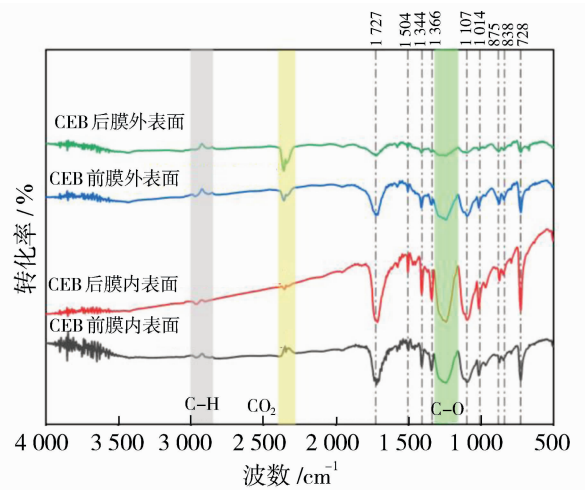


图 7 清洗前后 MBR 膜内外表面 FTIR 测试红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of MBR membrane surfaces (internal/external) before and after cleaning

复杂峰形,对应着蛋白质的酰胺 I 带(~1 650 cm⁻¹)与腐植酸等物质的羧基(~1 720 cm⁻¹),标志着以微生物 EPS 为主的有机污染层形成。指纹区 1 000~1 200 cm⁻¹处 C-O 键振动引起的峰形畸变与宽化,验证了多糖类污染物的存在。低于 1 000 cm⁻¹区域,在 728、838 和 875 cm⁻¹处同时出现的强吸收峰,共同指认污染物中存在三取代苯环结构。这是腐植酸类顽固性有机物的明确标志,它们化学性质稳定,难以降解,是造成膜污染加剧和通量持续

衰退的重要原因。从 FTIR 的测试分析结果来看, MBR 膜有机污染呈典型梯度分布:外侧为富含蛋白质、多糖、脂质及腐植酸的致密滤饼层;内侧则以 SMP 中的小分子蛋白质与多糖为主。膜内侧污染物可能源于:清洗水质带入;膜丝断丝泄漏;小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 的 SMP 透膜后在内侧沉积。

从 Raman 的测试分析结果来看(图 8),在 $661\ \text{cm}^{-1}$ (C-S 伸缩振动或某些无机物的晶格振动)、 $889\ \text{cm}^{-1}$ (多糖中 C-C-O 的伸缩振动或芳香环的面外振动,多糖类污染物)、 $1\ 317\ \text{cm}^{-1}$ (脂类的 CH_2 扭曲振动或酰胺 III 带,微生物细胞膜组分或脂肪类物质)、 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ (表明蛋白质和芳香族化合物共存)、 $1\ 754\ \text{cm}^{-1}$ (酯类或羧酸中的 C=O 伸缩振动,微生物代谢产生的有机酸、腐植酸中的羧基或油脂类物质)、 $3\ 103\ \text{cm}^{-1}$ (芳香环上 $=\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动,腐植酸、多环芳烃等顽固芳香污染物)出现峰相。外侧膜在 $300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的巨大馒头峰是强烈荧光背景的典型表现,证明其富集了大量产生荧光的腐植酸类有机物,并且 CEB 后荧光背景并没有大幅减弱,未能有效去除与膜结合紧密的底层污染物,这些残留物主要是蛋白质($1\ 642\ \text{cm}^{-1}$)、有机酸/酯($1\ 754\ \text{cm}^{-1}$)和芳香族化合物($3\ 103\ \text{cm}^{-1}$)。内侧膜荧光背景弱于外侧,拉曼峰相对可见,表明污染物组成与外侧类似但浓度较低,主要由 SMP 构成。清洗后出现在 $300\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的宽泛、无尖锐特征的馒头峰是典型的荧光背景,与高度无序的非晶态固体的拉曼散射特征叠加,其代表了一个混合的、致密的残留层。在 CEB 后,膜表

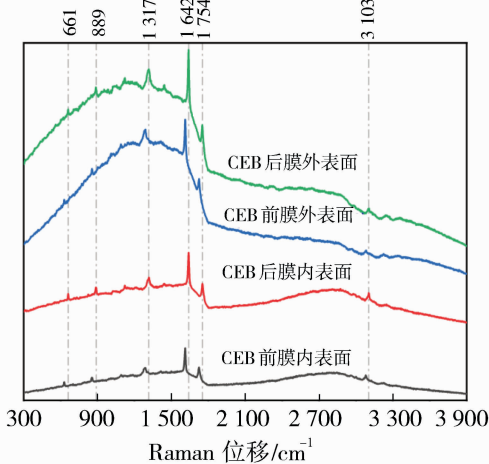


图 8 清洗前后 MBR 膜内外表面 Raman 测试光谱图
Fig. 8 Raman spectra of MBR membrane surfaces (internal/external) before and after cleaning

面不再是被厚厚的、成分相对单一的污染物覆盖,而是留下一层很薄的、但多种残余有机物(蛋白质、腐植酸等)紧密混合的复合层,这层化学性质极其稳定的残留物是导致膜性能无法完全恢复、并引发污染快速再生的根本原因。

2.6 污染物交联机理分析

在 MBR 膜上形成有机污染物、重金属污染及无机晶体的过程并非独立进行,而是通过结合、包裹、催化、转化等过程形成一个更加稳定和顽固的滤饼层。微生物代谢产生的大量 EPS/SMP 富含 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等官能团,能通过配位键牢牢抓住 Cd^{2+} 、 AsO_4^{3-} 等重金属离子,形成有机-金属络合物,这既改变了有机物的构象使其更易在膜面沉积,也赋予了重金属在膜上富集的新途径;其次 FTIR 和 Raman 光谱证实的致密有机滤饼层,其凝胶状结构能将原本微小的重金属硫化物(如 CdS)或氢氧化物晶体包裹、掩埋在其中,这导致 XRF 能检测到 Cd 的巨额含量,但 XRD 却因晶体被包裹而难以检出,解释了数据差异;有机物为硫酸盐还原菌等微生物提供了营养,其代谢活动产生 S^{2-} ,直接与重金属离子反应生成极难溶的金属硫化物,这是微生物驱动下,有机物污染直接转化为重金属无机污染的典型例证;化学清洗的 NaClO 等氧化性清洗剂在降解有机物的同时,会破坏原有的有机-金属络合结构,释放出被封存的重金属离子,这些游离的离子会与清洗液中的其他组分(如 P、F)、或工业废水残留物(如 W、Ge),甚至膜材料腐蚀产物发生二次反应,生成危害更大的次生矿物(如 XRD 在清洗后检出的 GeP_2O_7 、 MnAlF_5 等),这导致了污染形态的转化,而非清洗所致根除。

2.7 工程在线维护性清洗的策略优化思考

前述研究揭示了 MBR 膜污染是一个由有机物、无机物和重金属交织形成的复合梯度污染体系。该厂现有的 CEB 仅能去除表层疏松污染物,残留的致密复合层成为污染再生的“晶核”,导致膜性能快速衰退,已经不能满足清洗目的。基于此,必须将污染机理与清洗手段进行精准关联,推行从“表层清理”到“体系瓦解”的策略升级。

重点防控清洗盲区污染物的致密化,定期破除已形成的有机凝胶层,并防止无机垢的初步沉积。工程上采用“高频次、短时、氧化为主、周期性酸洗”的协同模式。每 $120\sim 144\ \text{h}$ 进行一次。采用 $1\ 200\sim 1\ 300\ \text{mg/L}$ 的 NaClO 溶液,浸泡 $30\sim 45\ \text{min}$ 。

其核心目的是高频破解新生成的蛋白质、多糖等有机凝胶,阻止其堵塞膜孔并为重金属提供络合位点。周期性进行辅助清洗;每 1~2 周或在进水硬度/TP 指标偏高时,在 NaClO 清洗后,增加一次 1%~2% (质量分数)的柠檬酸溶液清洗,浸泡 20~30 min。其核心目的是溶解浓度极化析出的微晶垢,防止其与有机凝胶结合形成顽固复合垢。若监测到跨膜压力(TMP)的上升速率超过 2 kPa/天,或膜通量在清洗后恢复率持续低于 95%,应缩短主清洗间隔或立即触发辅助酸洗。

2.8 基于工程清洗优化策略的实验室清洗试验效果

为了验证对工程上 CEB 手段的优化策略的有效性,在不实施高频的情况下对比了原清洗方案和优化后的清洗方案膜污染情况,如图 9、图 10 所示。从图 9 易知,原清洗方案与采用“短时、氧化为主、周期性酸洗”协同优化方案的实际运行对比表明,新的清洗策略对维持膜通量、减缓污染效果显著。在为期 7 d 的运行周期内,优化方案的膜通量始终高于原方案。起始点优化方案膜通量为 37.23 L/(m²·h),较原方案的 32.80 L/(m²·h)提升 13.5%;至周期结束,优化方案通量[11.78 L/(m²·h)]相较于原方案[9.51 L/(m²·h)]的提升幅度扩大至 23.9%。整个运行期间,优化方案的平均膜通量达到 20.93 L/(m²·h),比原方案的 16.22 L/(m²·h)高出 29.0%,这意味着系统产水效率获得了近三成的显著提升。优化方案的核心优势在于有效减缓了膜污染进程。以起始通量为基准,7 d 内原方案通量下降 71.0%,而优化方案下降 68.4%,相对下降速率减缓。特别是运行前期(如第一天到第二天),优化方案的通量下降速率(17.1%)显著低于原方案(26.4%)。这验证了氧化清洗能有效破解新生成的蛋白质、多糖等有机凝胶,阻止其堵塞膜孔。同时,周期性引入的柠檬酸辅助清洗成功溶解了因浓度极化析出的微晶垢,防止其与有机凝胶结合形成难以清除的顽固复合垢,这从运行中期优化方案的通量维持优势更为明显可以得到印证。

图 10 数据显示,针对砷(As)、镉(Cd)等典型重金属,以及硅(Si)、铝(Al)等易结垢元素,优化清洗方案均表现出高效的去除能力。以膜内沉积物为例,砷去除率达 75.4%,镉去除率达 62.5%。硅和铝的去除效果更为显著,膜内硅去除率高达 80.8%,铝去除率达 62.8%。这直接验证了“短时+氧化+

周期性酸洗”协同模式的核心机理:短时、高浓度的 NaClO 氧化清洗有效破解了包裹着重金属的有机凝胶基质,使其暴露并松动;而后续周期性的柠檬酸清洗则通过络合溶解作用,将释放出的重金属离子(如 As、Cd)以及无机微晶垢(主要成分为 Si、Al 的化合物)从膜表面剥离。清洗后膜内外各类元素含量同步大幅降低,表明该策略实现了对复合污染层的整体清除。

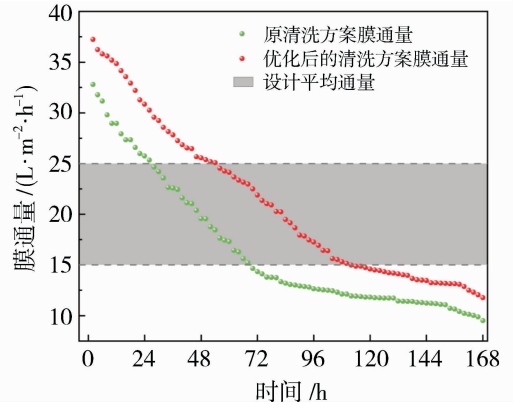


图 9 CEB 后 7 d 内实际工程运行的标准化膜通量变化
Fig. 9 Variation of normalized membrane flux in actual engineering operation within 7 d after CEB

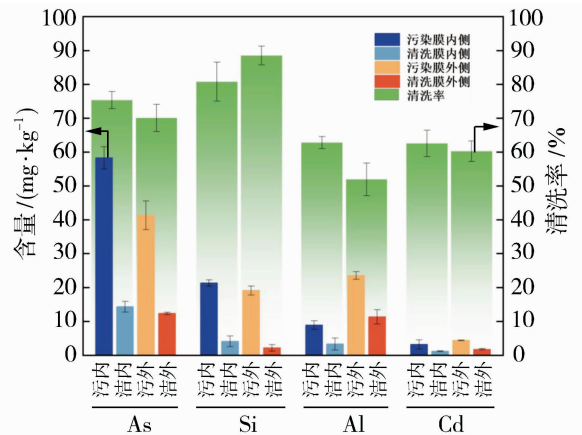


图 10 清洗前后 MBR 膜内外表面主要重金属和金属元素含量

Fig. 10 Content of major heavy metals and metallic elements on MBR membrane surfaces (internal/external) before and after cleaning

重金属与有机凝胶的络合物以及无机微晶垢,是造成膜孔不可逆堵塞和通量急剧下降的主要顽固污垢。优化方案通过针对性破解和溶解这两类物质,从根本上减缓了污染层的形成速度和致密程度。因此,膜通量在 7 d 运行中不仅初始值更高,且下降曲线更为平缓,平均通量提升 29.0%。这形成了一

个良性循环;更有效的清洗减少了膜面污染累积 → 膜孔堵塞减轻、水通阻力下降 → 跨膜压力(TMP)上升速率得到控制 → 通量恢复率得以保持在较高水平。优化清洗方案成功实现了“效能提升”与“污染控制”的双重目标。它不仅在操作层面提高了产水效率和运行稳定性,更在机理层面通过切断有机-无机-重金属的复合污染链,降低了膜的长期污染风险,为膜系统的长效、稳定运行提供了可靠保障。

3 结论

针对新疆地区某污水厂 A²/O-MBR 工艺实际运行中关键膜污染组分的识别及工程清洗问题开展研究,采用 EDX、XRD、XRF、FTIR、Raman 等分析技术对工程在线维护性清洗前后的 MBR 膜丝内外表面的污染物进行了剖析和污染机理阐释。主要结论如下:

1) MBR 膜无机污染在微观层面是一个由多种工业特征污染物主导的、动态转化的复杂过程。造成不可逆堵塞的无机与重金属污染物主要由 Cd、Si、Al、As 形成,在化学清洗的催化下与有机污染相互交织发生转化形成更顽固的次生污染,这是导致膜性能无法恢复的根本原因之一。

2) MBR 膜有机污染的核心是一个由蛋白质、多糖和脂质构成凝胶网络,并以腐植酸类顽固芳香族化合物为稳定骨架的梯度复合有机层;在线清洗仅能移除表层的生物聚合物,而仍在膜表面残留下一层由蛋白质与腐植酸紧密交联构成的、超薄的致密复合层,这层化学性质极其稳定的残留物是导致膜性能无法完全恢复、并引发污染快速再生的根本原因。

3) 基于 MBR 膜复合污染形成的“有机物-重金属-无机晶体”交联网络机理,提出“氧化为主、酸洗为辅、高频短时、按需触发”的精准清洗策略,该策略旨在从源头瓦解污染体系,为突破当前“清洗-污染转化-再污染”的困境提供了理论依据与可行的工程优化路径。

4) 小试优化方案有效减缓了膜污染进程,较原方案平均膜通量提升 29.0%,对结垢元素展现出高效去除能力,实现了即时的通量提升与污染控制,更形成了“有效清洗→污染累积减轻→运行阻力降低→通量更易恢复”的良性循环,为膜系统的长效稳定运行提供了可靠保障。

参考文献:

- [1] 郑祥,魏源送,王志伟. 中国水处理行业可持续发展战略研究报告[M]. 北京:中国人民大学出版社,2019: 230.
- [2] Fuller M E, Hedman P C, Chu K H, *et al.* Effective treatment of energetic containing wastewater in a sequential anaerobic-aerobic membrane bioreactor (MBR) system - Part 1: Treatment of IMX-104 wastewater[J]. *Chemosphere*, 2025, 364: 144-156.
- [3] 任棚搏,苏雷,刘智,等. 农村污水处理技术的研究进展[J/OL]. *清洗世界*, 2025.
- [4] 马静怡,刘晓倩,赵祺鹏,等. 动态膜生物反应器在废水处理中的研究进展与应用现状[J]. *水处理技术*, 2025, 51(10):124-131,139.
- [5] He J, He C, Wang Y, *et al.* Optimization of coagulation process and its influence on membrane fouling for anaerobic-anoxic-oxic membrane bioreactor (A²/O-MBR)[J]. *J Environ Sci*, 2024, 157: 12-15.
- [6] Liu S Y, Song W L, Meng M L, *et al.* Engineering pressure retarded osmosis membrane bioreactor (PRO-MBR) for simultaneous water and energy recovery from municipal wastewater [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 828: 148-154.
- [7] Wang Y, Zhang H, Li J, *et al.* Controlling sludge retention time to alleviate inhibition of nitrosation and nitration by accumulated aluminum in an A/O-MBR[J]. *J Environ Sci*, 2025, 158: 17-21.
- [8] 张帅. 基于膜生物反应器(MBR)的污水处理效能提升关键技术研究[J]. *现代工程科技*, 2025, 4(13):85-88.
- [9] Lin H, Chen J, Wang F, *et al.* A review on the mechanism, impacts and control methods of membrane fouling in MBR system[J]. *Membranes*, 2020, 10(2): 24.
- [10] Wang J, Wang X, Zhang K, *et al.* Effects of hydraulic retention time on process performance of anaerobic side-stream reactor coupled membrane bioreactors: Kinetic model, sludge reduction mechanism and microbial community structures [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 270: 151-158.
- [11] 吴永惠,黄健平,张慧如,等. 膜清洗技术研究进展[J]. *河南化工*, 2025, 42(4):8-12.
- [12] Mei X, Wang Z, Miao Y, *et al.* Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 250: 398-405.
- [13] 汤凯,宋灿辉,曹茜斐,等. 低耗往复式膜生物反应器系统在城镇污水处理厂的中试应用研究[J/OL]. *中国*

- 环境科学, 2025.
- [14] 刘雅娟. 浸没式 PAC-AMBRs 系统中 PAC 缓解膜污染的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(1): 457-468.
- [15] Meng F, Zhang S, Oh Y, *et al.* Identification of fouling mechanisms in MBRs at constant flowrate: model applications and SEM-EDX characterizations [J]. *Water Sci Technol*, 2018, 77(5): 1224-1233.
- [16] Jegatheesan V, Pramanik B K, Chen M, *et al.* Assessing membrane fouling and the performance of pilot-scale membrane bioreactor (MBR) to treat real municipal wastewater during winter season in Nordic regions[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 595: 1221-1229.
- [17] 李香磊. 水处理设备维护及改进探索[J]. 现代工业经济和信息化, 2017, 7(19): 47-48.
- [18] Zhao R, Wang Y, Li X, *et al.* Effects of NaClO shock on MBR performance under continuous operating conditions [J]. *Environ Sci; Water Res Technol*, 2021, 7(1): 280-290.
- [19] 孙剑宇. 膜生物反应器城市污水处理工艺优化运行与节能降耗研究 [D]. 北京:清华大学, 2016.
- [20] 王郑伟, 刘广波, 陈泽滨, 等. 广州市某净水厂 MBR 膜丝检测及清洗优化[J]. 中国给水排水, 2024, 40(3): 89-94.
- [21] 田文瑞, 胡以松, 王晓昌. MBR 中膜面泥饼层的特性表征及控制方法研究进展[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(2): 141-147.
- [22] 陈 瑶, 朱孟建, 刘大伟, 等. 膜生物反应技术在环境污水处理中的应用探析[J]. 清洗世界, 2025, 41(12): 15-17.
- [23] 蔡 祥. MBR 中表面形态对膜污染影响的界面作用机制研究[D]. 金华:浙江师范大学, 2018.
- [24] Liu Q, Wang X, Li Y, *et al.* Membrane fouling in aerobic granular sludge (AGS)-membrane bioreactor (MBR): effect of AGS size[J]. *Water Res*, 2019, 147: 314-325.

Mechanism of composite fouling and optimization of maintenance cleaning for MBR membranes

WANG Haiyang¹, WANG Weihong¹, LOU Qiang², WU Yiping²

(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China; 2. Xinjiang Kunlun New Water Source Hexi Water Affairs Co., Ltd., Urumqi 830000, China)

Abstract: Overcoming membrane fouling is central to ensuring the long-term, stable operation of membrane bioreactor (MBR) processes while minimizing energy consumption and operational costs. The mechanisms governing fouling regeneration and evolution following online maintenance cleaning (CEB) are particularly complex. To elucidate the fouling mechanisms in an A²/O-MBR plant in Xinjiang after four years of operation and to optimize the engineering cleaning strategy, this study systematically characterized membrane foulants using scanning electron microscopy (SEM), in-situ Raman spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Results indicated that inorganic and heavy metal foulants primarily consisted of Cd, Si, Al and As. The organic fouling comprised a gradient composite layer with a gel network of proteins, polysaccharides and lipids stabilized by a recalcitrant aromatic framework of humic-like substances. A dense residual layer of cross-linked proteins and humic acids on the membrane surface post-CEB was identified as the root cause of rapid fouling recurrence. Based on the mechanism of this composite cross-linked fouling network, a precise cleaning strategy of “oxidation-dominated, acid-assisted, high-frequency short-duration and on-demand triggering” was proposed. The optimized bench-scale protocol effectively mitigated fouling, increasing the average membrane flux by 29.0% compared to the original, and demonstrating high removal efficiency for scaling elements. This enables immediate flux enhancement and fouling control, providing theoretical and practical support for optimizing full-scale cleaning strategies.

Key words: MBR process; membrane fouling; chemically enhanced backwash (CEB); membrane flux