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(6L): 228- 232. Liu Ji- cheng, Chen Chun- sheng, Wen Jian- ping,et al. Applications of circular cleaning in off- line chemical cleaning for membrane bioreactors [J]. Environmental Science & Technology, 2013,36 (6L): 228- 232.

循环清洗技术在MBR离线化学清洗中的应用

刘纪成[1]， 陈春生[1*]， 文剑平[1]， 戴日成[1]， 刘新宇[1]， 徐荣乐[2]

(1. 北京碧水源环境科技有限公司 国家环境保护膜生物反应器与污水资源化工程技术中心,北京 102206；
2. 中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘 要：文章针对 MBR 工艺膜组器离线化学清洗效率较低的问题,探索采用离线循环化学清洗方式,并开展了工程试验研究。试验结果表明,与传统静置浸泡清洗方式相比,循环清洗能够加快药液和污染物的反应速率,有效提高清洗效率和效果,减少药液消耗,清洗时间缩短 1/2；清洗时适量间歇曝气能将膜丝表面附着颗粒污泥吹落,提高清洗效率,曝气强度选择 20N $m^3/(m^2\cdot h)$为宜；加热药液至 25 ℃有助于提高清洗效果,增强膜的透水性能；通过在线监测 pH 值,可自动控制次氯酸钠、柠檬酸的补药量,减少粗放投加造成的药剂浪费。

关键词：膜生物反应器； 膜污染； 离线清洗； 循环清洗

中图分类号：X703.1 **文献标志码**：A doi：10.3969/j.issn.1003-6504.2013.6L.053 **文章编号**：1003-6504(2013)6L-0228-05

Applications of Circular Cleaning in Off-line Chemical Cleaning for Membrane Bioreactors

LIU Ji-cheng[1], CHEN Chun-sheng[1*], WEN Jian-ping[1], DAI Ri-cheng[1], LIU Xin-yu[1], XU Rong-le[2]

(1. Engineering and Technology Center of Membrane Bioreactors and Wastewater Reuse, Beijing Origin Water Environmental Technology Co., Ltd, Beijing 102206, China;
2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract：According to low efficiency of the off-line chemical cleaning in conventional MBR, In this paper, engineering research with offline circular cleaning was carried out. It was found that compared with static soaking, circular cleaning could enhance the reaction rate between chemical and foulant, reduce the chemical consumption, and the reaction time could be reduced 50%. The cleaning efficiency could be enhanced under appropriate intermittent aeration, the adequate aeration intensity was 20N $m^3/(m^2\cdot h)$. Heating chemical to 25 ℃ is another way to enhance permeability and improve cleaning efficiency. Through the on-line monitor of pH, the addition quantity of sodium hypochlorite and citric acid could be calculated, contrast with estimation, the waste of chemical was reduced.

Key words：membrane bioreactor; membrane fouling; off-line cleaning; circular cleaning

膜生物反应器(membrane bioreactor,MBR)技术是将膜分离技术与生物处理过程相结合的新型污水处理技术[1-2]。与传统的污水处理工艺相比,MBR 工艺具有出水水质高、脱氮除磷效率高、占地面积小、剩余污泥少、工艺流程简单、运行管理方便等特点。基于以上优点,MBR 技术在全球范围内的应用越来越广泛,但如何有效控制膜污染始终是困扰众多研究者和运行人员的难题。膜一旦被污染跨膜阻力将增大,膜通量下降,影响膜的透水性能和使用寿命。膜污染一般分为 3 个阶段[1],即初始污染(膜孔堵塞、被动吸附)、缓慢污染(大分子和胶体附着)和快速污染(固体污泥沉积)。膜污染受混合液性质(生物固体浓度、胞外聚合物、溶解性微生物产物、大分子、胶体等)、膜材料性质(膜孔大小、亲疏水性、表面电荷性质等)和操作条件(恒流量运行、恒压力运行、表面错流速度、临界通量)等因素的影响[1-2]。为了保证膜通量和延长膜的使用寿命,在运行过程中应做好膜污染的防控。膜污染的综合控制技术[1]包括预处理、调控活性污泥混合液

《环境科学与技术》编辑部：(网址) http://fjks.chinajournal.net.cn (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@126.com
收稿日期：2012-12-18；修回 2013-03-17
基金项目：北京市门头沟区科技创新项目(20120304)
作者简介：刘纪成(1983-),男,工程师,硕士,研究方向为膜法水处理应用,(电话) 010-80768986 (电子信箱) herbar@163.com；* 通讯作者,(电子信箱) chenchunsheng@originwater.com。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性质、选择合适的曝气量和膜通量、清洗技术[3-4]等。清洗技术是控制膜污染最重要的手段之一，一般分为清水反冲洗[5]和化学清洗[1-5]。其中化学清洗又分为在线清洗（维护性清洗）和离线清洗（恢复性清洗）。在线清洗能够去除膜表面及内部大部分的污染物，但对部分顽固性污染物和膜孔内部的深层污染却不能有效去除[6]。因此，每隔 6 个月至 1 年还需要对膜组器进行一次离线清洗，以彻底恢复膜的透水性能。

常规的离线清洗是利用次氯酸钠或柠檬酸药液对膜组器进行静置浸泡[7]，在冬季低温条件或膜污染严重情况下清洗效率较低，效果不佳。清洗池内定期补加药量以粗略估算为主，粗放型加药方式造成清洗药剂的浪费，增加了运行成本。膜丝表面板结的污泥颗粒会无谓消耗化学药剂，同时阻碍了药液与膜丝表面的接触，降低清洗效果，膜组器的清洗效果无法得到有效评价。

针对传统离线清洗效率低、运行成本高等问题，笔者以北方某大型 MBR 再生水厂（处理规模为 40 000 m^3/d）为研究对象，探索在离线清洗时采用药液循环[8]的方式，以期提高膜组器的离线清洗效果，减少药剂消耗，降低运行成本。

1　试验部分

1.1　试验药剂

次氯酸钠，有效氯浓度为 10%；一水合柠檬酸（柠檬酸），纯度 99.5%。

1.2　试验仪器

污泥浓度计、pH/T 计由美国哈希公司生产；静压液位计由上海凡宜科技电子有限公司生产。

1.3　测定与计算方法

污泥浓度（MLSS）、pH 和温度分别由污泥浓度计、pH/T 计测定；次氯酸钠有效氯浓度测定方法 GB 19106-2003，柠檬酸浓度的测定方法 GB/T 9855-2008。

膜通量（用 Flux 表示）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：

$$\mathrm{Flux}=Q/(A\cdot t) \tag{1}$$

式（1）中：Flux—膜通量（$L/(m^2\cdot h)$，或 LMH）；Q—流量（m^3/h）；A—膜面积（m^2）；t—运行时间（h）。

跨膜压差即膜丝内外两侧的压力差（用 TMP 表示），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。

$$\mathrm{TMP}=p_{表}-\rho g\Delta h \tag{2}$$

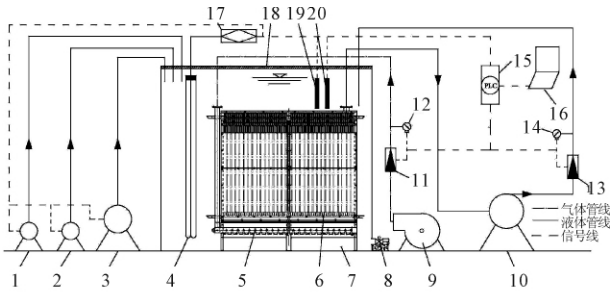
式（2）中：TMP—相对跨膜压差（kPa）；$p_{表}$—压力变送器读数，表压（kPa）；ρ—混合液密度（kg/m^3）；g—重力加速度，9.8 m/s^2；Δh—液面与压力变送器之间的液位差（m）。

透水率是膜通量和跨膜压差绝对值的比值（用 K 表示，LMH/kPa），用于反映膜的透水性能。

$$K=\mathrm{Flux}/|\mathrm{TMP}| \tag{3}$$

1.4　试验装置

实验装置如图 1 所示，该装置包括加药系统、循环清洗系统、曝气系统、加热系统和在线监测系统，主要用于 MBR 组器的离线化学清洗[9]。根据有效池容的大小、清洗药液的浓度，计算加药量和进水量，检测药液浓度，达到指定浓度时将膜组器从膜池吊入清洗池。开启循环泵可将药液渗透入膜丝，经集水管收集后再循环返回清洗池，即循环清洗。同时可对膜组器进行曝气，将与药液接触反应后的污染物从膜丝上振荡脱落。清洗池内设有钛合金加热器，用于冬季低温条件下对药液的加热，同时池内设有液位计和 pH/T 计，用于在线监测池内的液位、pH 和温度；池顶设有移动式盖板，可以防止阳光照射导致的药液分解、挥发及热量散失。加药泵、进水泵出口设有流量计，循环泵、风机出口设有流量计和压力变送器，压力、流量、液位、pH 和温度均可通过可编程逻辑控制器（PLC）上传到上位机，实现远程监控和操作。



1.碱加药泵 2.酸加药泵 3.进水泵 4.加热器 5.曝气装置 6.MBR膜组器 7.清洗池 8.放空阀 9.风机 10.循环清洗泵 11.涡街流量计 12.曝气管压力变送器 13.电磁流量计 14.产水管压力变送器 15.可编程逻辑控制器(PLC) 16.上位机 17.温度控制器 18.移动盖板 19.液位计 20.pH/T计

图1 试验装置示意图

2　结果与讨论

2.1　实际运行过程中 TMP 的变化

以水厂 3# 膜池为例，膜池污泥浓度 6~8 g/L，平均曝气强度 130 $Nm^3/(m^2\cdot h)$，能够保证膜表面足够的剪切强度。图 2 为 3# 膜池在 2012 年 1-10 月实际的运行膜通量和 TMP 值。在实际运行过程中，每周进行一次中低浓度的次氯酸钠药液在线清洗，每 6 月进行一次浓度为 2%柠檬酸药液在线清洗。尽管运行过程中定期采用酸、碱进行在线化学清洗，但 TMP 值还是有较大的波动。由图 2 可知，1-10 月膜通量基本维持在 20 LMH 左右，但 TMP 值变化较大，其中 a 段由于

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

水温较低(平均水温9 ℃),混合液黏度增大,加剧了膜污染,每周的次氯酸钠在线清洗只能去除部分有机污染物,导致TMP增大,最低为-34.9 kPa,接近临界TMP值(-35 kPa);b段TMP值有所减小,平均为-16 kPa,得益于水温升高(平均水温21 ℃),混合液黏度减小,同时在5月采用了浓度为2%柠檬酸进行在线化学清洗,去除了膜表面和内壁的部分无机污染物,因此TMP值减小;c段由于在线清洗无法去除膜表面的顽固性污染物和膜孔内部的深层污染,在高通量运行时TMP值持续增大,膜污染进入快速污染阶段;d段经过了离线循环清洗,TMP值降低到-20 kPa以内,表明此时进行离线化学清洗很有必要,以去除膜表面的顽固性污染物和膜孔内部的深层污染,恢复膜的透水性能。

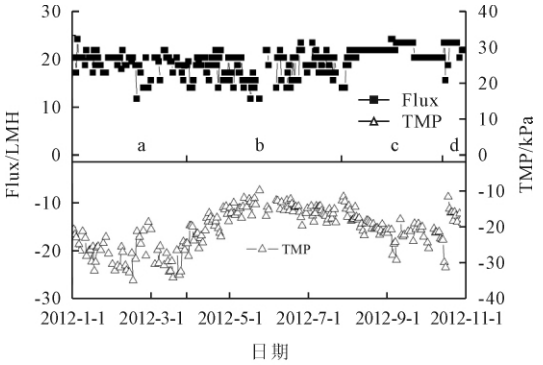


图2 跨膜压差(TMP)与通量随时间变化关系

2.2 离线清洗后膜的透水性能恢复情况

为考察离线清洗时膜的透水性能恢复情况,以1#、2#膜组器为例(膜污染程度相当),1#膜组器采用静置浸泡方式,2#膜组器采用循环清洗方式。静置浸泡即将膜组器放入离线清洗池中,不做任何处理;循环清洗的运行模式为泵循环抽吸5 min,停止25 min。2种运行方式下选用的药剂均为次氯酸钠和柠檬酸,次氯酸钠有效氯浓度选择3 500 mg/L,柠檬酸浓度选择2%。离线循环清洗时选择恒通量运行,通量为25 LMH。图3(a)为经次氯酸钠清洗后膜的透水性能恢复情况,图3(b)经柠檬酸清洗后膜的透水性能恢复情况。图3表明,经次氯酸钠清洗后,1#、2#膜组器在药液中(类似清水)的透水率K分别为3.46、5.57 KMH/kPa,再经柠檬酸清洗后透水率K分别为4.43、6.44 KMH/kPa。经次氯酸钠、柠檬酸离线化学清洗后,采用静置浸泡和循环清洗方式,膜的透水率分别为清洗前的1.8、3.3倍,表明循环清洗方式的清洗效果要优于静置浸泡方式。同时由图3可以看出,相对于静置浸泡方式,循环清洗方式的清洗时间缩短1/2。循环清洗过程中,根据膜组器在药液中透水率的变化,能够快速对离线清洗的效果进行分析评价,并及时调整清洗参数,保证每个组器清洗效果一致。

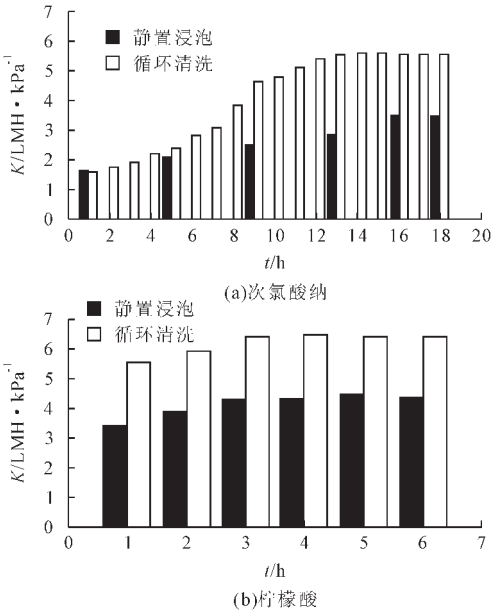


图3 离线清洗后膜的透水性能恢复情况

2.3 静置浸泡与循环清洗后膜的实际运行效果对比

为了验证静置浸泡与循环清洗后膜组器在实际污水中的运行效果,以3#膜池为例,2011年10月与2012年同期在进行离线清洗时分别采用静置浸泡和循环清洗的方式。同期运行条件相当,膜池污泥浓度6~8 g/L,平均水温12 ℃。图4为3#膜池内的所有组器在经过离线清洗后,11月同期膜的运行通量和TMP值。图4表明,3#膜池在2011年11月与2012年11月膜的运行通量接近,平均膜通量分别为18.9、17.7 LMH,但TMP值却相差很大,平均TMP值分别为-27.6、-15.4 kPa。由3#膜池的运行数据可知,运行通量相当时,循环清洗后膜的运行TMP值要远低于静置浸泡后膜的运行TMP值。说明循环清洗能够增大药液与污染物的接触机会,加快药液和污染物的反应速率,有效提高清洗效率和效果,减少药液消耗。

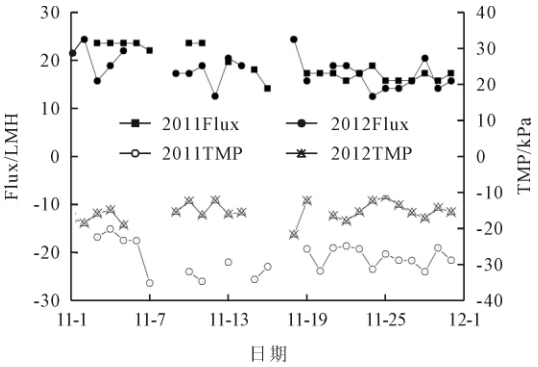


图4 静置浸泡与循环清洗效果对比图

2.4 曝气对离线循环清洗的影响

在对3#、4#、5#膜池的组器进行循环清洗时,3#

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

无曝气；4# 间歇曝气，曝气强度为 20 $Nm^3/(m^2\cdot h)$；5# 间歇曝气，曝气强度为 40 $Nm^3/(m^2\cdot h)$。次氯酸钠有效氯浓度均为 3 500 mg/L，柠檬酸浓度均为 2%，药液温度均为 16 ℃（环境水温）左右。4#、5# 曝气运行模式为曝气 10 min，停止 50 min。离线清洗完成后，把各个膜组器吊回膜池复位。图 5 为 2012 年 11 月 3#、4#、5# 膜池内的组器经离线循环清洗后的运行数据，平均膜通量分别为 17.7、20.9、20.6 LMH，平均 TMP 值分别为–15.4、–16.9、–20.5 kPa，对应的平均透水率分别为 1.15、1.23、1.01 LMH/kPa。图 5 表明，在离线循环清洗时，适量地进行间歇曝气，通过气液二相流的剪切作用能将膜丝表面与药液反应后的污染物振荡脱落，增大膜丝与药液的有效接触面积，提高膜的透水性能，但过大的曝气量会造成部分药液的挥发、分解，曝气强度应选择 20 $Nm^3/(m^2\cdot h)$ 为宜。

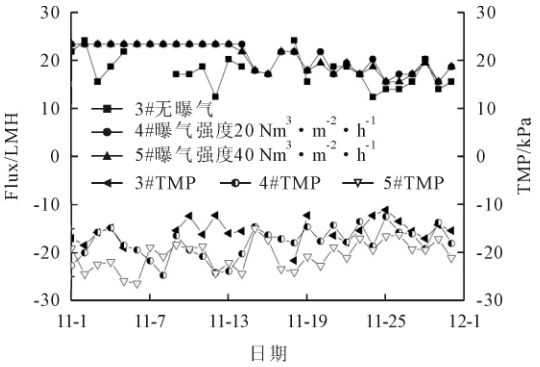


图5 曝气对离线循环清洗的影响

2.5　温度对离线循环清洗的影响

在对 4#、6# 膜池的组器进行循环清洗时进行间歇曝气，曝气强度均为 20 $Nm^3/(m^2\cdot h)$，4# 清洗时药液水温为环境水温 16 ℃，6# 清洗时加热药液水温至 25 ℃。图 6 为经循环清洗后，2012 年 11 月 4#、6# 膜池的运行数据，平均运行通量分别为 20.9、20.1 LMH，平均 TMP 值分别为–16.9、–15.8 kPa，对应的平均透水率分别为 1.23、1.27 LMH/kPa。图 6 表明，在离线循环清洗时，加热药液至 25 ℃能够提高清洗效率，提高膜的透水性能，但加热温度不宜过高，过高的温度会造成药液的挥发及对膜的结构性能造成影响。清洗时顶部的移动盖板能够减少热量散失，减少电能消耗。

2.6　药液浓度与 pH 的关系

离线循环清洗时，药液的 pH 值能够实时上传至上位机，实现在线监控，根据 pH 值变化确定清洗池内药液浓度，计算补药量，避免传统粗略估算补药方式造成的药液浪费。图 7 为不同浓度的次氯酸钠、柠檬酸对应的 pH 值，图 7 表明次氯酸钠、柠檬酸浓度与 pH 成线性相关。在离线清洗过程，由于污染物与药液

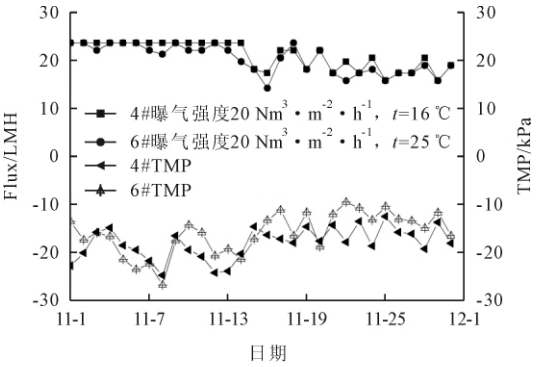


图6 温度对离线循环清洗的影响

发生反应导致药液浓度降低，次氯酸钠清洗时 pH 逐渐减小，柠檬酸清洗时 pH 逐渐增大。为了保证清洗药液的浓度，清洗过程中应适时补药，可根据图 7 的线性关系计算补药量，通过上位机自动控制加药泵的启停，完成补药。此方法方便快捷，在工程应用上较为实用。

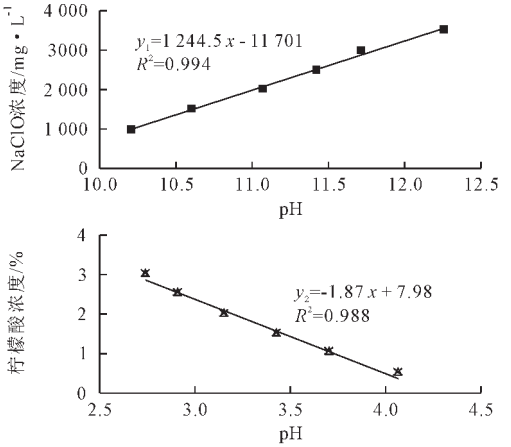


图7 药液浓度与pH的关系

3　结论

⑴ 与传统静置浸泡清洗相比，循环清洗能够加快药液和污染物的反应速率，有效提高清洗效率和效果，减少药液消耗，清洗时间缩短 1/2。循环清洗过程中，根据膜组器在药液中的透水率的变化，能够快速对离线清洗的效果进行分析评价，并及时调整清洗参数，保证每个组器清洗效果一致。

⑵ 离线循环清洗时，适量间歇曝气，通过气液二相流的剪切作用能将膜丝表面与药液反应后的污染物振荡脱落，曝气强度选择 20 $Nm^3/(m^2\cdot h)$为宜，过大的曝气量会造成药液的挥发、分解；同时加热药液至 25 ℃能够提高清洗效果，增强膜的透水性能。

⑶ 离线化学清洗时通过在线监测药液的 pH 值，根据次氯酸钠—pH、柠檬酸—pH 线性关系计算补药量，通过上位机自动控制加药泵的启停，完成补药，减

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

少粗放投加造成的药剂浪费。

[参考文献]

[1] S Judd, C Judd. The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment [M]. Second Edition. Holland: Elsevier, 2011.

[2] 邵嘉慧, 何义亮, 顾国维. 膜生物反应器在污水处理中的研究与应用[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[3] Chun-Hai Wei, Xia Huang, Roger Ben Aim, et al. Critical flux and chemical cleaning-in-place during the long-term operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment[J]. Water Research, 2011, 45: 863-871.

[4] M J Kim, B Sankararao, C K Yoo. Determination of MBR fouling and chemical cleaning interval using statistical methods applied on dynamic index data [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375: 345-353.

[5] T Zsirai, P Buzatu, S Judd, et al. Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor [J]. Water Research, 2012, 46: 4499-4507.

[6] 单学敏, 刘长峰. 膜生物反应器中膜的清洗研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35(6): 325-327.
Shan Xue-min, Liu Chang-feng. Study on cleaning process of membrane in the membrane bioreactor [J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(6): 325-327. (in Chinese)

[7] 孙振龙, 陈绍伟. 污水处理中有机膜的化学清洗技术研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(6): 3-5.
Sun Zhen-long, Chen Shao-wei. Experimental study of chemical cleaning for organic membranes used in wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 26(6): 3-5. (in Chinese)

[8] 韩晓宇, 顾剑, 艾冰, 等. 北小河污水厂 MBR 工艺运行与膜清洗方案分析[J].中国给水排水, 2010, 26(17): 40-43.
Han Xiao-yu, Gu Jian, Ai Bing, et al. Analysis on MBR Process operation and membrane cleaning scheme in Beixiaohe WWTP[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(17): 40-43. (in Chinese)

[9] 陈春生, 刘纪成, 文剑平, 等. 一种可离线循环清洗 MBR 膜组器的装置[P]. 中国专利 201220659649.0. 2012-12-04.

(上接第 149 页)

[3] 曹国平, 王莉萍, 王新德. 吹脱法处理高浓度氨氮废水研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(6): 54-55.
Cao G P, Wang L P, Wang X D. Study on dealing with high concentrated ammonia nitrogen wastewater by blow-off method [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(6): 54-55. (in Chinese)

[4] 黄勇, 胡旭跃, 吴方同, 等. 氨氮吹脱效率影响因素 [J]. 长沙理工大学学报, 2009, 6(2): 88-91.
Huang Y, Hu X Y, Wu F T, et al. Influence factors about ammonia nitrogen stripping efficiency[J]. Journal of Changsha University of Science anf Technology: Natural Science, 2009, 6(2): 88-91. (in Chinese)

[5] Lei X H, Sugiura N. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145: 391-397.

[6] 崔树军, 谷立坤, 张建云, 等. 高氨氮废水的处理技术及研究应用现状[J]. 中国给水排水, 2010, 26(14): 26-29.
Cui S J, Gu L K, Zhang J Y, et al. Treatment technologies of high concentration ammonia nitrogen wastewater and their research and application status [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(14): 26-29. (in Chinese)

[7] 方莎. 磷酸铵镁化学沉淀法循环处理高氨氮废水研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2007.

[8] 夏素兰, 周勇, 曹丽淑, 等. 城市垃圾渗滤液氨氮吹脱研究[J]. 环境科学与技术, 2000, 20(3): 26-29.
Xia S L, Zhou Y, Cao L S, et al. A study on ammonia-nitrogen desorption from landfill leachate [J]. Environment Science & Technology, 2000, 20(3): 26-29. (in Chinese)

[9] 张自杰. 排水工程[M]. 第四版. 北京:中国建筑工业出版社, 2009.

[10] 高艳娇, 黄继国, 赵树立, 等. 垃圾渗滤液中 NH_3-N 的吹脱预处理实验[J]. 环境卫生工程, 2005, 13(5): 1-2.
Gao Y J, Huang J G, Zhao S L, et al. Pretreatment test on NH_3-N in waste leachated by blow-off method[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2005, 13 (5): 1-2. (in Chinese)

[11] 夏清, 陈常贵, 姚玉英.化工原理[M].天津:天津大学出版社, 2005.

[12] 孙华, 申哲民. 吹脱法去除氨氮的模型研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 29(8): 84-87.
Sun H, Shen Z M. Model of air stipping of ammonia nitrogen[J]. Environment Science & Technology, 2009, 29 (8): 84-87. (in Chinese)

[13] Liao P H, Chen A, Lo K V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping[J]. Bioresource Technology, 1995, 54: 17-20.

[14] 陈莉容, 戴宝成, 武文斐, 等. 高浓度氨氮稀土废水的吹脱试验研究[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(9): 38-40.
Chen L R, Dai B C, Wu W F, et al. Study on air stripping of high concentration ammoniac wastewater in rare-earth industry[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2007, 36(9): 38-40. (in Chinese)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net