

医院污水回用 MBR 工艺膜污染化学清洗效果研究

郑泽坤, 李金成*, 焦 硕, 夏文香

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

摘要: 医院污水回用采用膜生物反应器(MBR)工艺,但膜污染会导致过膜压差的持续增长及过水通量的快速降低。为揭示化学清洗对膜污染的恢复效率以及清洗前后膜性能的变化,对运行 1 年的膜单元采用不同药剂清洗方案进行清洗效果的研究,并对膜表面进行扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征。结果显示,采用次氯酸钠+盐酸依次浸泡 24 h 的化学清洗效率为 79.1%;SEM 显示,化学清洗后膜内表面杂质全部清除,而外表面和断面孔隙内仍残留部分沉积物;EDS 显示,膜表面的难溶性 Si 和 Al 盐是膜孔污堵的主要无机化合物;FT-IR 显示,膜表面存在大量微生物分泌的多糖类有机物,化学清洗可对其进行有效氧化。根据研究结果确定了膜的化学清洗机理并对提高化学清洗效果提出了建议。

关键词: 膜生物反应器(MBR);医院污水;膜污染;化学清洗

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1673-4602(2025)05-0089-07

Study on the chemical cleaning effect of polluted membrane by MBR process for hospital wastewater reuse

ZHENG Zekun, LI Jincheng*, JIAO Shuo, XIA Wenxiang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: MBR process is utilized for the reuse of hospital wastewater. However, membrane fouling leads to a continuous increase in transmembrane pressure difference and a rapid decline in water flux. To elucidate the efficiency of chemical cleaning in membrane fouling recovery and to assess the changes in membrane performance before and after cleaning, the effectiveness of various chemical cleaning schemes on a membrane unit that has been operating for one year was investigated. The membrane surface was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The results indicated that a chemical cleaning method involving 24 hours' successive immersion first in sodium hypochlorite and then in hydrochloric acid could restore the water flux of the membrane to 79.1%. SEM analysis revealed that the impurities on the inner surface of the membrane were entirely removed after the chemical cleaning, whereas some deposits persisted in the pores on the outer surface and cross-section. EDS analysis identified the insoluble silicon and aluminum salts on the membrane sur-

收稿日期:2024-04-23

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2020ME256)

作者简介:郑泽坤(1995—),男,河北衡水人。硕士,研究方向为城市水污染控制与资源化。E-mail:1522818920@qq.com。

* 通信作者:李金成(1969—),男,辽宁北镇人。博士,教授,主要从事水质深度处理、新型高级氧化和海岸带污染治理方面的研究。
E-mail:lijch-1@163.com。

face as the primary inorganic compounds responsible for the membrane pore fouling. FT-IR analysis detected a significant presence of polysaccharide organic compounds secreted by the microorganisms on the membrane surface, which can be effectively oxidized by chemical cleaning. Finally, based on the research results, the chemical cleaning mechanism of the membrane was determined, and some suggestions were put forward to enhance the effectiveness of chemical cleaning.

Key words: membrane bioreactor(MBR); hospital wastewater; membrane fouling; chemical cleaning

医院污水在水质上总体与生活污水相似,但由于特殊的环境,其中常含有一些特殊的污染物,如各种药物、消毒剂、洗涤剂以及大量病原性微生物^[1-2]。采用膜生物反应器(MBR)工艺处理医院污水,主要由膜分离器承担大肠杆菌的去除,因此 MBR 要比其他二级处理工艺对致病菌的去除更加彻底,增强了医院污水处理的安全性^[3]。

青岛某三甲医院采用内置式 MBR 工艺对污水进行深度处理,工程回用水处理规模为 500 m³/d,膜出水主要用于医院门诊及附属楼的冲厕用水。MBR 工艺虽然出水水质稳定,但由于膜组件本身存在膜堵塞和膜清洗问题,使其在医院污水回用处理中的推广应用受到了一定的限制^[4-6]。一是膜堵塞问题,由于医院污水中的难降解组分比例较高,所以在膜分离过程中,膜组件的污染堵塞严重,通水性能以及分离性能会迅速衰减^[7-9],从而大大影响膜的使用寿命;二是膜清洗问题,膜组件在运行过程中需进行周期性的清洗^[10-12],但因对膜污染的状态及机理缺乏相关数据,导致清洗效果较差。本文根据以上问题,对实际工程中使用的膜组件进行污染分析,确定膜表面的主要污染成分,从而合理选择清洗方案,为提高膜的清洗效率以及 MBR 工艺的应用效果提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验用膜样品来源

工程采用的膜产品为中空纤维膜,膜性能参数如表 1 所示。MBR 处理池中的膜组件以“7 min 运行/3 min 冲洗”的间歇过滤方式运行。7 min 加压运行,水中杂质被膜截留,滤后水从膜外侧通过膜孔进入膜内部进行收集;在 3 min 释压冲洗期间,过膜压力释放,此时通过水流剪切作用使膜表面污染物质脱落,从而减少对膜表面的污染。

表 1 中空纤维膜单元性能参数

材料	孔径/ μm	外径/ μm	内径/ μm	厚度/ μm	膜通量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	纯水透过量/ $(\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$
聚乙烯(亲水化)	0.4	650	410	120	0.2~0.4	550

MBR 设备运行 1 年后,膜表面的污堵情况加重,过膜阻力增加,需要采用离线化学药剂清洗的方式进行膜性能的恢复。为研究化学药剂清洗对膜污染的改善效果,本研究对实际运行的膜组件进行取样实验,如图 1 所示。

1.1.2 化学药剂

本实验采用的化学清洗药剂为次氯酸钠(NaClO)和盐酸(HCl),均为化学纯,购自国药集团化学试剂有限公司。NaClO 的活性氯浓度(以 Cl 计)为 4.5%~5.0%,用蒸馏水配制成 3%的清洗溶液;HCl 配制为 1 mol/L 的清洗溶液;其他检测用化学试剂均为分析纯。



图 1 MBR 工艺膜组件

1.2 实验方法

根据膜的污染物特性,化学清洗通常采用 NaClO 和 HCl 的组合方式进行清洗,NaClO 主要通过氧化作用氧化污染物中的有机物成分,HCl 则主要用来去除无机离子产生的沉积物^[13]。本实验采用 3% 的 NaClO 和 1 mol/L HCl 作为化学清洗药剂,研究单独使用 NaClO、HCl 及两者组合浸泡的清洗效果。

1.2.1 膜性能恢复效率

对化学药剂清洗前后的膜组件,采用由外向内加压的方式进行通水量检测,将通水量检测结果与新膜的通水量进行对比,通过式(1)计算化学清洗效率。

$$R = \frac{Q_1 - Q_2}{Q} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为化学清洗效率; Q_1 为膜单元化学清洗后的通水量; Q_2 为膜单元化学清洗前的通水量; Q 为新膜单元的通水量。

1.2.2 膜的断裂拉伸强度及断裂拉伸率

参照《中空纤维超滤/微滤膜断裂拉伸强度测定方法》(HY/T 213—2016),对化学清洗前后的中空纤维膜丝进行断裂拉伸强度和断裂拉伸率的测定,以确定膜物理性能的变化。

1.3 化学清洗效果的表征

1) 膜表面形态分析:采用德国蔡司 Sigma 300 扫描电子显微镜(SEM)对中空纤维膜的表面形态变化进行分析,测试电压为 5.00 kV。

2) 膜表面元素分析:采用能谱分析仪(EDS)对膜表面沉积物的成分进行分析。

3) 膜表面化学物质分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对膜表面化学物质、官能团的变化进行分析,测试波数范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$,样品扫描次数为 32 次。

2 结果与分析

2.1 化学清洗对膜过水通量的清洗效率

图 2 为采用 NaClO、HCl 和 NaClO + HCl 组合方式对膜的清洗效果。采用单一 NaClO 和单一 HCl(6 h)的清洗效率分别仅有 12.6% 和 28.9%,接触时间增加至 24 h 后,清洗效率分别为 21.7% 和 45.3%,均有小幅提升;而采用 NaClO(24 h)+HCl(6、12 和 24 h)的清洗效率分别为 67.3%、76.8%、79.1%。NaClO 主要依靠氧化作用对有机物进行氧化分解,单一 NaClO 对膜的清洗效果低于单一 HCl 对膜的清洗效果,说明膜的主要污染是无机盐污垢。但由于部分无机离子与有机成分形成了较为复杂的化合物^[14],只有先通过 NaClO 将有机物分解,再通过 HCl 溶解去除释放出的无机盐类物质,才能达到最佳清洗效果。

2.2 化学清洗对膜物理性能影响

中空纤维膜的材质为 PE,虽然具有抗腐蚀能力,但在污水浸泡的环境下,膜的韧性和强度均会发生变化,从而导致膜丝断裂,影响膜的产水量和产水水质。本研究对运行 1 年的膜单元中的膜丝进行了断裂拉伸强度和断裂拉伸率的测定,结果如表 2 所示。

由表 2 中数据可以看出,清洗前后膜丝的平均断裂拉伸强度和断裂拉伸率均在新膜的浮动范围内,说明运行 1 年后对膜的物理性能未产生本质的改变,但是化学清洗后的断裂拉伸强度和拉伸率均有下降趋势,说明化学清洗对膜的物理性能具有一定的负面影响,尤其当采用的药剂浓度较高或浸泡时间较长时,

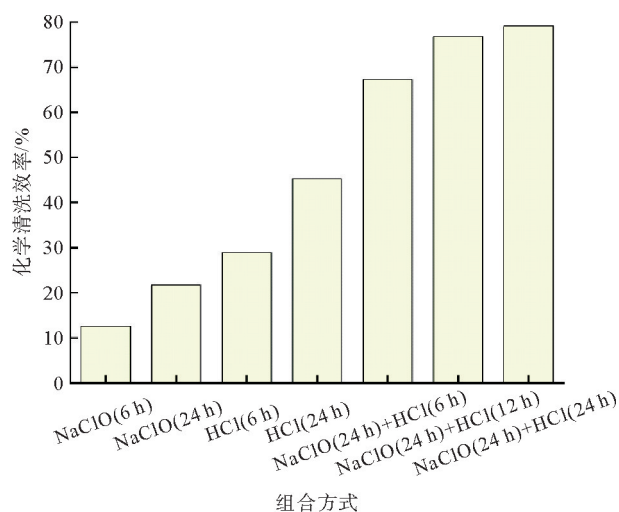


图 2 不同化学清洗方案的清洗效果

这种影响会更加明显。因此,化学清洗时药剂的种类和浓度仍是需要进行深入研究的内容。

表2 化学清洗(NaClO-24 h+HCl-24 h)前后膜物理性能变化

膜丝序号	清洗前		清洗后	
	断裂拉伸强度/N	断裂拉伸率/%	断裂拉伸强度/N	断裂拉伸率/%
1	9.2	33.0	8.5	30.5
2	8.7	31.0	9.1	31.0
3	8.5	32.0	8.4	27.0
4	7.8	29.0	6.9	22.0
5	7.3	25.0	7.1	23.0
平均	8.3	30.0	8.0	26.7
新膜	7.0~9.0	25.0~45.0	7.0~9.0	25.0~45.0

2.3 膜表面污染物形态分析

从污水池中取出运行1年的膜单元进行化学药剂浸泡,膜表面清洗前后的表观状态如图3所示。运行1年后,膜表面颜色变黄,表面沉积物无法通过用水冲洗的方式进行清除,膜单元中的膜丝整体形状完整,有极少数膜丝断裂。经过化学清洗后,膜表面基本恢复到新膜的状态,膜丝的柔韧性也有很大改善。



图3 膜单元化学清洗前后的表观对比

截取膜单元中部的一段膜丝,使用扫描电镜对膜表面的孔隙进行观察,结果如图4、图5所示。由图4可以看出,化学清洗前膜丝外表面和内表面的污染均较为严重。化学清洗前的外表面已被沉积物所覆盖,无法分辨出膜的孔隙结构,并且沉积物已渗入到孔隙内部,使外表面的沉积层呈现出较为均匀的形态;化学清洗前的内表面上形成了一定厚度的泥层,由于烘干的原因,泥层出现了沟状裂痕,裂痕下部能看到较为明显的膜孔隙结构。这表明运行1年后,中空纤维膜的内外表面都出现了污染物的沉积现象,进而导致过膜阻力增加和产水量下降,但污染物在膜内外表面的沉积状态不同,在外表面由于处于受压的状态,沉积物厚度较小,但相对密实,并且渗入到了孔隙内部,难以清洗去除;在内表面的污染物不受压力,主要是长时间的吸附而形成的沉积层,厚度较大且相对松散,与膜表面的结合力较弱,因此相对容易通过化学清洗的方法去除。

图5为化学清洗后的膜丝外表面和内表面的扫描电镜图谱。膜的外表面经过化学清洗后出现了孔隙结构,但与新膜外表面相比,孔隙内仍残留大量污染杂质,局部甚至呈完全堵塞的状态,这导致了孔隙分布不均匀的现象;内表面的清洗效果则非常明显,孔隙结构基本恢复到新膜的状态,基本没有残留的污染杂质,整个表面孔隙分布均匀。由此可以得出,化学清洗对中空纤维膜外表面的清洗效果较差,这是由于部分沉积污染物在压力作用下,渗入到膜的孔隙深处,并在膜孔表面形成了难以氧化和溶解的沉淀层。

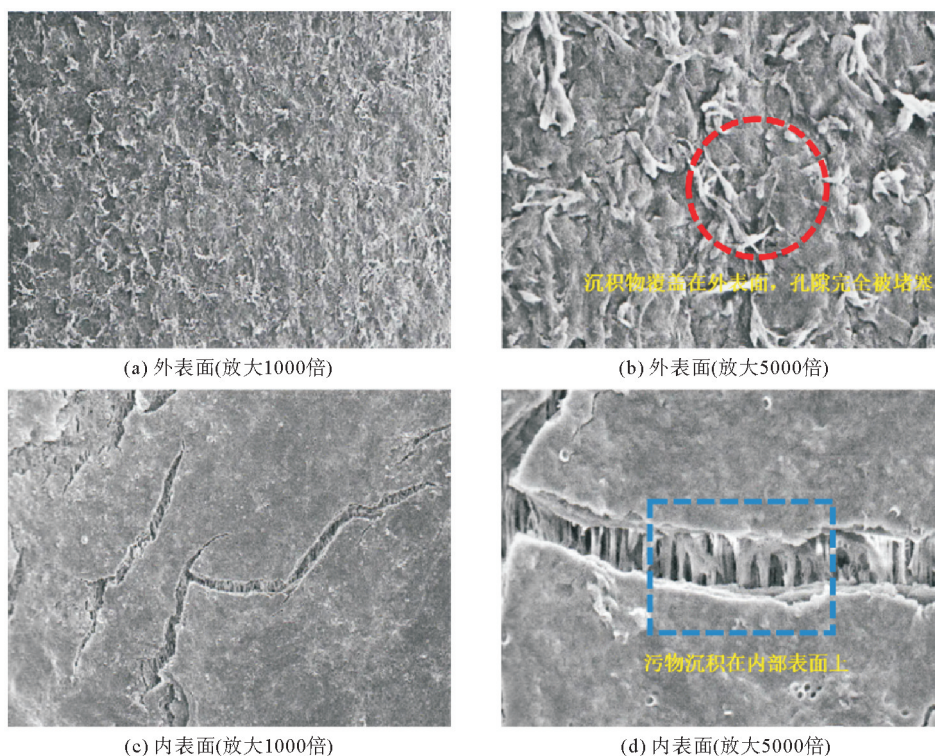


图 4 化学清洗前的扫描电镜图谱

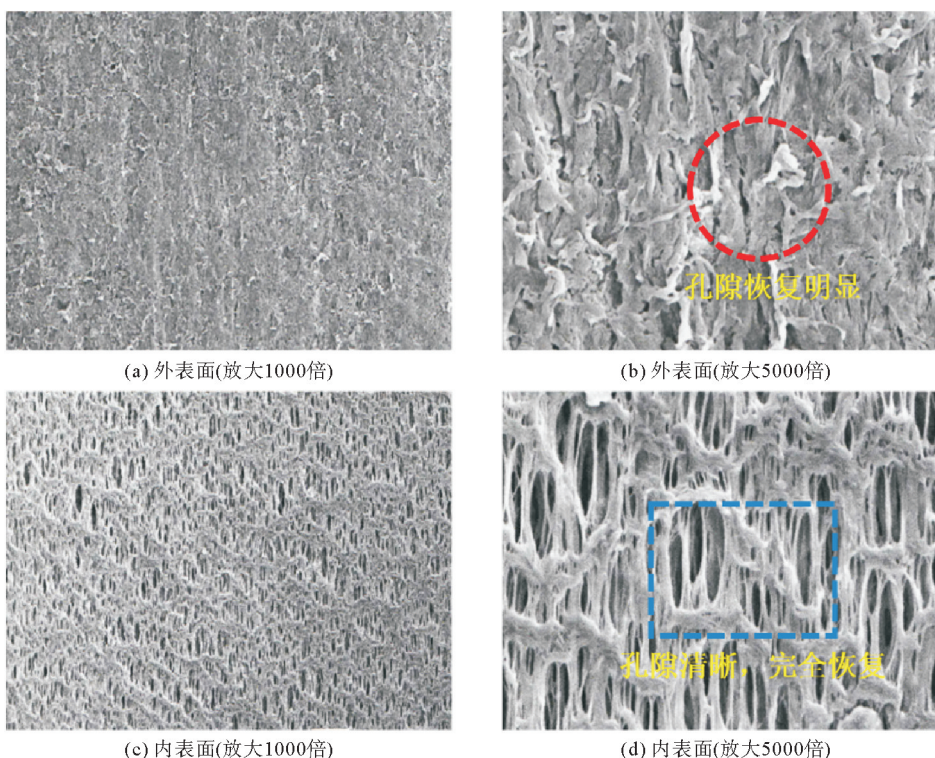


图 5 化学清洗后的扫描电镜图谱

2.4 膜表面化学元素分析

表 3 为膜内外表面的元素组成,清洗前膜的内外表面沉积物中均含有 Al、Si、P、Ca、Fe 等无机元素形成的盐,通过 NaClO+HCl 的化学清洗后,膜的内表面几乎没有以上元素的检出,清洗效果较为彻底,而外表面仍然残留有 Al、Si 等元素,说明外表面及孔隙内形成的污垢用化学清洗的方法难以彻底去除。

内表面上的无机盐类能较为彻底地去除,主要原因可能是内表面的污垢中几乎不含微生物,没有微生物代谢形成的具有黏性的有机物,与膜的结合力较小;外表面由于长时间处于受压状态,并且含有截留的微生物,在外表面及孔隙内形成了一层致密的黏性有机污垢,与膜表面结合紧密,另外部分有机物还可能与无机离子络合形成复杂的化合物^[14],从而降低了化学清洗的效果。

2.5 膜外表面的红外光谱分析

图6是膜外表面化学清洗前后的红外光谱图,在2930、2850、1480 cm^{-1} 处均出现相同的强峰,这是膜聚乙烯材质形成的峰,化学清洗对膜材质并无明显影响。

图中在波数为3600~3200 cm^{-1} 处为羟基O—H的伸缩振动峰,峰形宽钝表明不是游离的 OH^- ,应为单糖分子间发生缩合反应而形成的O—H键^[15];在波数为1150~950 cm^{-1} 处出现的宽峰为C—O的伸缩振动峰,应为糖环内醚键C—O—C产生的吸收峰;在1650 cm^{-1} 处是羧基中的C=O及C=C键的伸缩振动峰,这些峰表明膜表面存在大量的多糖类物质^[16]。在经过化学清洗后,以上波数处的吸收峰均被大幅削减或去除,说明化学清洗能有效氧化分解膜表面因微生物代谢而产生的多糖类有机污染物,从而使膜孔隙得到恢复。

3 膜化学清洗机理

根据不同膜化学清洗方案的清洗效果以及清洗前后对膜的表征,可以了解膜污染过程及化学清洗的机理,如图7所示。MBR的膜在运行过程中,由于膜的过滤作用,会对水中的有机物、SS、微生物及无机盐进行截留,截留的污染杂质在过膜压差的作用下,部分渗入到膜的孔隙内部。截留的微生物在对有机物进行降解的同时,会分泌出含有多糖类成分的胞外聚合物,这些物质在膜的反向水力冲洗过程中会部分被吹脱,使膜孔隙得到恢复,但仍有少量污染物与膜结合紧密,不易水力清洗去除。这些杂质通过不断累积,对膜的孔隙造成堵塞,导致过膜压力增大,过水通量降低。

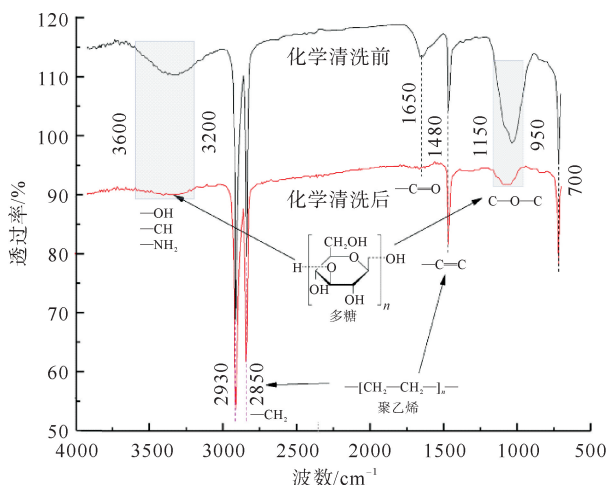


图6 膜外表面化学清洗前后的FT-IR图谱

膜	化学清洗	C	O	Al	Si	P	Ca	Fe	%
外表面	前	66.20	14.16	2.88	3.21	7.02	3.32	3.21	
	后	81.38	13.13	2.94	2.55	—	—	—	
内表面	前	66.46	10.79	3.06	2.70	9.40	5.23	2.36	
	后	87.08	12.92	—	—	—	—	—	

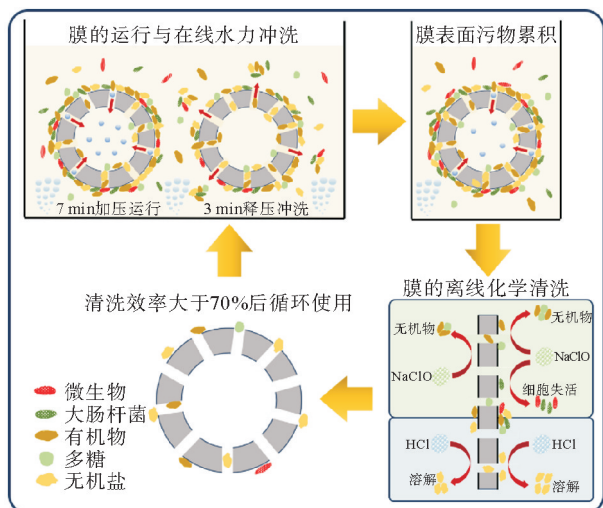


图7 膜污染及化学清洗机理

化学清洗通常是对膜表面的污染物类型进行有针对性的化学分解和去除。对有机成分常选用 NaClO ,通过氧化、杀菌分解附着在膜表面的微生物和有机物,同时使络合形态的金属盐类得到分解;对膜表面的无机沉积物,多采用 HCl 或柠檬酸进行去除,通过对金属盐类的酸洗溶解作用,将附着的无机污垢进

行剥离去除。

如图7所示,膜污染化学清洗的效率主要受膜外表面及孔隙中累积的无机盐类去除效果的影响,因此酸洗过程是膜污染化学清洗的关键。针对无机盐的类型和种类采用多步酸洗过程以及在酸洗过程中强化酸与孔隙中污染盐类的接触效果,是提高化学清洗效率的重要途径。

4 结论

1) MBR 中空纤维膜的内外表面污染层结构不同,外层污染杂质与膜结合紧密,化学清洗效率低,而内层污染杂质主要以吸附沉淀的方式附着在膜表面,易被化学清洗去除。

2) 对膜的化学清洗单独采用 NaClO 接触 24 h 的清洗效率为 21.7%,单独采用 HCl 接触 24 h 的清洗效率为 45.3%,说明无机污垢是影响膜过水通量下降的主要原因;采用 NaClO+HCl 依次接触 24 h 后,膜的清洗效率为 79.1%。

3) 对膜清洗前后进行 EDS 和 FT-IR 表征分析,表明膜表面污染的无机物主要为 Si、Al、P、Fe、Ca 等离子的盐类,有机成分主要为微生物代谢产生的多糖类物质,经过化学清洗后,膜表面残留的无机盐类主要为 Si 和 Al 盐,有机多糖类污染物得到有效去除。

参考文献(References):

- [1] YU S Y, XIE Z H, WU X Y, et al. Review of advanced oxidation processes for treating hospital sewage to achieve decontamination and disinfection[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(1): 166-178.
- [2] KHAN A H, KHAN N A, AHMED S, et al. Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122411.
- [3] LIU Q L, ZHOU Y F, CHEN L Y, et al. Application of MBR for hospital wastewater treatment in China[J]. *Desalination*, 2009, 250(2): 605-608.
- [4] MENG F G, ZHANG S Q, OH Y, et al. Fouling in membrane bioreactors: An updated review[J]. *Water Research*, 2017, 114: 151-180.
- [5] PARIENTE M I, SEGURA Y, ÁLVAREZ-TORRELLAS S, et al. Critical review of technologies for the on-site treatment of hospital wastewater: From conventional to combined advanced processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115769.
- [6] ALSALHY Q F, AL-ANI F H, AL-NAJAR A E, et al. A study of the effect of embedding ZnO-NPs on PVC membrane performance use in actual hospital wastewater treatment by membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 130: 262-274.
- [7] TIAN C X, WANG H L, WANG L N, et al. Unraveling the mystery: Extraction and component analysis of irrecoverable foulants of end-of-life membrane from large-scale MBR[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 693: 122400.
- [8] ZHENG Y, ZHANG W X, TANG B, et al. Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 398-405.
- [9] GAO T Y, WANG D P, XIA L C, et al. Unveiling the residual membrane foulants in full-scale MBR plant after chemically enhanced backwash: Insights into microbe-associated compounds[J]. *Desalination*, 2023, 551: 116421.
- [10] WANG H, LIU Z W, LUO S, et al. Membrane autopsy deciphering keystone microorganisms stubborn against online NaClO cleaning in a full-scale MBR[J]. *Water Research*, 2020, 171: 115390.
- [11] CAI W W, LIU J Q, ZHU X H, et al. Fate of dissolved organic matter and byproducts generated from on-line chemical cleaning with sodium hypochlorite in MBR[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 233-242.
- [12] SUN H F, LIU H, HAN J R, et al. Chemical cleaning-associated generation of dissolved organic matter and halogenated byproducts in ceramic MBR: Ozone versus hypochlorite[J]. *Water Research*, 2018, 140: 243-250.
- [13] GAO W, LIANG H, MA J, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review[J]. *Desalination*, 2011, 272(1): 1-8.
- [14] RESOSUDARMO A, YE Y, LE-CLECH P, et al. Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 911-921.
- [15] MINIER-MATAR J, ALSHAMARI E, RAJA M, et al. Detailed organic characterization of process water to evaluate reverse osmosis membrane fouling in industrial wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2024, 572: 117128.
- [16] RAHMAN M M, AL-SULAIMI S, FAROOQUE A M. Characterization of new and fouled SWRO membranes by ATR/FTIR spectroscopy[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(6): 1-11.

(责任编辑 张晓靖;英文校审 程文华)