

## 基于荧光光谱响应的中空纤维膜生物 反应器膜组件完整性检测研究

信常春<sup>1,2</sup>, 贾 辉<sup>1,2,3\*</sup>, 李 娟<sup>1,2</sup>, 温海涛<sup>2,3</sup>, 李璟玉<sup>2</sup>, 王 捷<sup>1,2,3</sup>

1. 分离膜与膜过程省部共建国家重点实验室, 天津 300387
2. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387
3. 天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387

**摘 要** 膜生物反应器(MBR)具有出水水质好, 占地面积小, 污泥产率低等优点, 但在系统运行过程中膜组件一旦破损将会直接影响系统的出水水质。以荧光发射光谱响应作为技术手段, 研究了中空纤维膜生物反应器(HMBR)工艺中膜丝纤维破损率、污泥浓度、膜组件破损响应时间等指标对于膜完整性监测方法的影响。结果表明, 采用中空纤维微滤膜组件的 MBR 处理能有效截留污水中的类蛋白质物质( $C_1$ ), 而对类富里酸物质( $C_2$ ), 类腐殖酸物质( $C_3$ )截留性能较差。基于此, 提出主要以  $E_x/E_m$  为 230/335 nm 的紫外区类色氨酸物质荧光峰作为检测指标, 以荧光截留变化指数( $f_i$ )作为膜组件完整性的判定方法; 以  $E_x/E_m$  为 330/415 nm 的类腐殖酸荧光峰与紫外区类色氨酸物质荧光峰比值变化作为参比指示因子( $R_i$ ), 用以指示系统检测结果的准确性。针对最低检测精度  $\theta$ , 发现 MBR 内污泥浓度对于膜组件破损的基准判定存在影响。不同污泥浓度的 MBR-1 池至 MBR-5 池荧光截留变化指数  $f_i$  分别为 12.4%, 3.7%, 13.9%, 15.9% 和 15.8%, 参比指示因子  $R_i$  分别为 1.87, 1.92, 1.35, 2.19 和 2.69 均大于最低检测精度下的指示因子  $R_0$ , 可有效反映膜组件破损情况。随着膜组件中膜纤维破损根数的增加, 荧光截留变化指数  $f_i$  随之增加, 并且在膜组件运行时可快速识别破损信息, 响应速度快。同时发现随着 MBR 运行时间的延长, 污泥会通过膜组件破损处进入膜丝形成堵塞, 出现自修复现象。破损后运行约 80 min, 除紫外区类色氨酸的泄漏的信号响应外, 荧光强度趋于稳定。对比实验发现荧光截留变化指数  $f_i$  与颗粒计数器检测结果基本一致。因此, 基于荧光光谱响应的发射光谱扫描技术检测 MBR 中膜组件的完整性在响应时间、反馈精度上表现出良好的性能, 且操作方便快捷, 对于检测水样的预处理要求低, 能够实现对大型 MBR 系统众多组件的分散式检测, 具有良好的实用性。

**关键词** 荧光发射光谱; 膜生物反应器; 中空纤维膜组件; 膜完整性检测

**中图分类号:** X131.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0125-06

### 引 言

膜生物反应器(MBR)兼顾了生物处理和膜分离两种技术的优势, 具有出水水质好, 占地面积小, 污泥产率低等优点<sup>[1-3]</sup>。中空纤维膜因其在比表面积和膜通量等方面的优势, 目前广泛应用于污水处理中。但在实际应用中, 膜表面与其他物质摩擦、水流的冲击、膜池内污染物富集、膜材料老化等都可能造成膜丝破损或断裂<sup>[4-5]</sup>。膜组件一旦破损将直接

影响膜系统的出水水质, 当前膜组件完整性检测方法分为直接检测法、间接检测法和媒介示踪法<sup>[6-8]</sup>。而 MBR 系统主要应用颗粒计数检测技术, 但其需要安装分流管来控制以满足对流量( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上)和压力的要求, 同时相对固定的安装限制了对多单元多组件漏损的定位检测能力。

荧光光谱(EEM)可以根据激发波长和发射波长变化的情况得出完整的光谱信息, 具有灵敏度高, 选择性强, 无需引入化学试剂等优点<sup>[9]</sup>。通过荧光光谱可以实现对 MBR 反应池中溶解性有机物(DOM)、胞外聚合物(EPS)及生物代谢产物(SMP)的分析<sup>[10-12]</sup>。利用荧光光谱技术还可以实现对反

收稿日期: 2018-12-12, 修订日期: 2019-04-29

基金项目: 中国博士后科学基金第 62 批面上项目(2017M621081), 国家自然科学基金项目(51578375, 51638011)资助

作者简介: 信常春, 1993 年生, 天津工业大学环境科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 969142576@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: wangjiemailbox@163.com

渗透水处理过程中的膜完整性实时监测<sup>[13]</sup>以及对膜生物反应器(MBR)运行过程中跨膜压差、COD 等多个关键参数的检测<sup>[14]</sup>。可见,通过荧光光谱分析可以对水中污染物质进行定量或半定量分析,并且固定激发波长的发射光谱扫描可以节省大量检测时间。

通过固定激发波长的荧光发射光谱响应技术对好氧 MBR 系统过滤出水进行检测,以期通过膜过滤前后荧光物质变化对中空纤维膜组件进行完整性分析,并研究不同污泥浓度、膜丝破损根数以及膜组件破损响应时间对检测结果的影响。以便为未来开发高效、便捷的膜组件完整性监测方法提供技术和理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 装置

实验装置如图 1 所示,模拟生活污水经隔膜泵抽吸后从缺氧池底部中央位置进入,缺氧池出水通过堰流方式进入 MBR 池,最终 MBR 内污水通过中空纤维膜负压抽吸方式进入净水箱。实验采用聚偏氟乙烯中空纤维膜(平均孔径 0.22  $\mu\text{m}$ ,天津膜天膜科技股份有限公司),有效膜面积约为 0.1  $\text{m}^2$ 。活性污泥取自天津市纪庄子污水处理厂二沉池,进水采用人工模拟生活污水,COD 为(598 $\pm$ 45)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为(17.4 $\pm$ 0.5)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TP 为(3.6 $\pm$ 0.3)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 值为 7.1 $\pm$ 0.2。

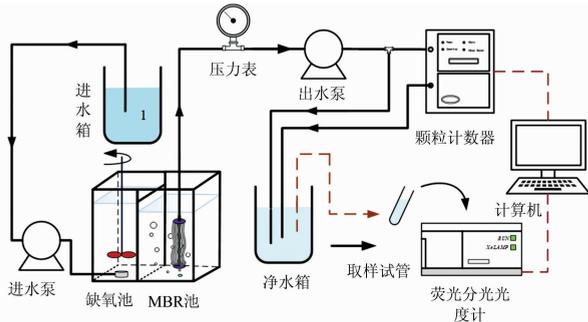


图 1 MBR 工艺流程示意

Fig. 1 Schematic details of MBR system

### 1.2 运行设计

实验设置 5 个不同污泥浓度的 MBR 池同时运行,其污泥浓度见表 1,实验采用恒通量的膜运行方式,MBR 中空纤维膜组件出水流量控制在 11.0  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,溶解氧维持在 4~6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,保持所有缺氧池污泥浓度为(15 837 $\pm$ 685)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 分析仪器与方法

F-7000 荧光分光光度计(日本,日立);PCX2000 颗粒计数器(美国,哈希);FE20-FiveEasy pH 计(瑞士,梅特勒-托利多);实验中荧光分光光度计激发光源为 150 W 的氙弧灯;激发波长(Ex)范围为 200~450 nm,发射波长(Em)范围为 200~500 nm,扫描速度为 2 400  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,激发与发射狭缝均为 5 nm<sup>[12]</sup>;通过固定物质荧光中心的激发波长(Ex),扫描发射光谱进行数据分析。

表 1 MBR 系统运行参数

Table 1 Operation parameters of MBR

项目	污泥浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
MBR-1	8 757 $\pm$ 485
MBR-2	7 077 $\pm$ 423
MBR-3	5 239 $\pm$ 523
MBR-4	3 562 $\pm$ 283
MBR-5	1 679 $\pm$ 583

物质截留率表现为该物质荧光吸收峰下的峰值去除率,荧光截留变化指数  $f_i$ ,是以  $\text{Ex}/\text{Em}$  为 230/335 nm 的紫外区类色氨酸物质作为检测指标,计算为膜组件初始荧光截留率  $f_s$  与膜组件运行荧光截留率  $f_m$  的差值,如式(1)

$$f_i = f_s - f_m = \frac{W_t - W_c}{W_t} - \frac{W_t - W_m}{W_t} = \frac{W_m - W_c}{W_t} \quad (1)$$

其中  $W_t$  为 MBR 池上清液的荧光峰值, $W_c$  为膜组件完整时出水的荧光峰值, $W_m$  为膜组件运行时出水的荧光峰值。膜组件破损后将导致荧光截留率的下降,膜组件运行过程中一般  $f_s \geq f_m$ , $f_i$  的变化可以有效反应膜组件运行情况,在研究膜丝破损时最低检测精度为  $\theta_i$ ,如式(2)

$$\theta_i = \frac{n_i}{A} = \frac{n_i \pi D_0 L}{\pi D_0 L} \quad (2)$$

其中  $A$  为膜组件总面积( $\text{m}^2$ ), $D_0$  为中空纤维膜外径(m), $L$  为膜丝长度(m), $n_i$  为破损纤维膜丝数,当  $n_i=1$  时,为以纤维膜丝数计最低可检测破损率  $\theta$ ,按式(1)计算得最低检测精度  $\theta$  下的荧光截留变化指数  $f_\theta$  为

$$f_\theta = \frac{W_\theta - W_c}{W_t} \quad (3)$$

其中  $W_t$  为 MBR 池上清液的荧光峰值, $W_\theta$  为最低检测精度下的 MBR 池出水的荧光峰值, $W_c$  为膜组件完整时 MBR 池出水的荧光峰值;在膜组件运行过程中,当  $f_i \geq f_\theta$  时可认为膜组件出现破损,截留效果降低,需要维修或者更换膜组件。

以紫外区类色氨酸峰值  $T_p$  与腐殖酸峰值  $T_h$  比值  $r$ (即  $r = T_p/T_h$ )作为指示因子,当膜组件完整时的指示因子计算为  $r_s$ ,当膜组件出现破损时, $T_p$  增加幅度较大, $T_h$  变化幅度较小导致  $r_s$  增大为  $r_m$ ,参比指示因子  $R_i$  为膜组件破损时  $r_m$  与膜组件完整时的  $r_s$  比值(即  $R_i = r_m/r_s$ );在最低检测精度为  $\theta$  时,计算得参比指示因子为:  $R_\theta = r_\theta/r_s$ ,在膜组件运行过程中,当  $R_i \geq R_\theta$  时可以辅助判定荧光检测结果的可靠性,排除检测误差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光光谱响应物质分析

图 2(a) MBR-1, (b) MBR-2, (c) MBR-3, (d) MBR-4, (e) MBR-5 为不同污泥浓度的 MBR 池在最低可检测破损率  $\theta$  下的扫描结果,在 MBR 池内取污泥 50 mL 置于量筒内,沉淀 30 min 后,在上清液液面下约 2 cm 取样进行上清液三维荧光光谱扫描,由图 2 可见,对 5 个不同污泥浓度的 MBR-1

池至 MBR-5 池的上清液检测发现 (a-1), (b-1), (c-1), (d-1), (e-1) 中共存在 3 个荧光组分, 包括类蛋白质物质 ( $C_1$ )、类富里酸物质 ( $C_2$ )、类腐殖酸物质 ( $C_3$ ), 其中类蛋白质物质 ( $C_1$ ) 包括  $T_1$  和  $T_2$  两个峰值, 紫外区类色氨酸  $T_1$  峰的荧光

中心 Ex/Em 为 230/335 nm 和  $T_2$  峰的荧光中心 Ex/Em 为 275/335 nm<sup>[15]</sup>; 类富里酸物质荧光峰 B 的荧光中心 Ex/Em 为 240/405 nm; 类腐殖酸物质峰 D 的荧光中心 Ex/Em 为 330/415 nm<sup>[16-17]</sup>。

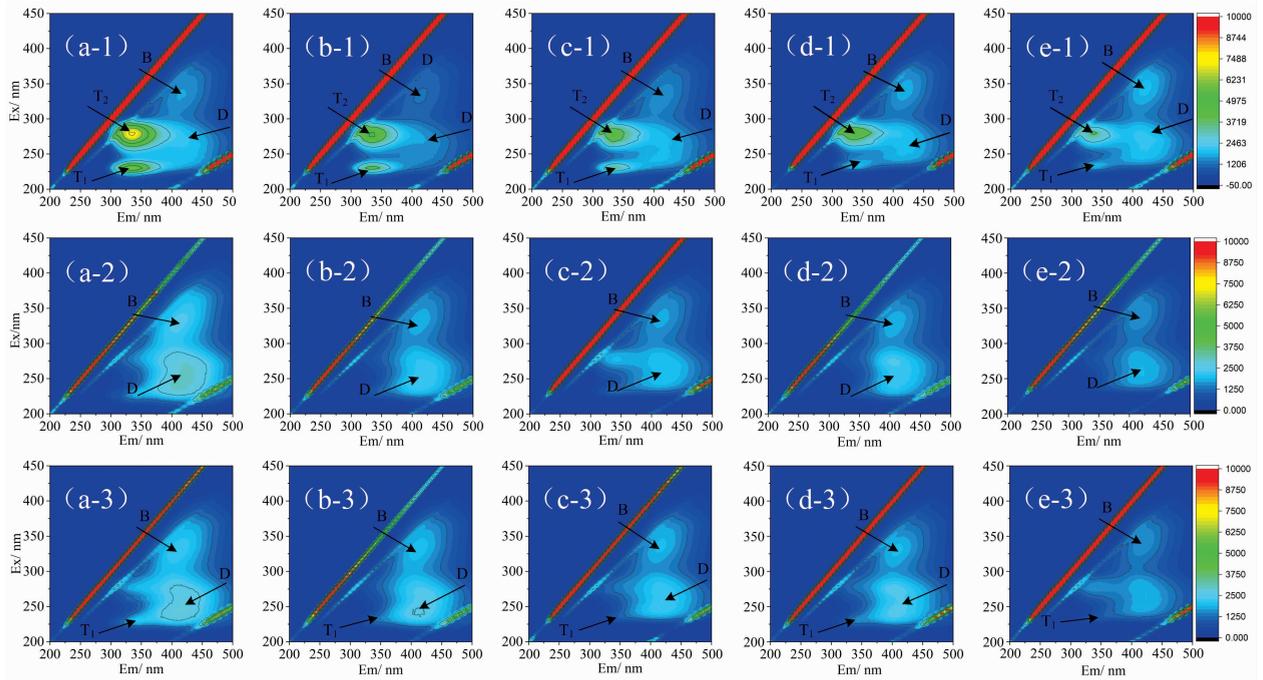


图 2 MBR-1 池至 MBR-5 池上清液、系统出水三维荧光光谱分析

(a)–(e) 分别为不同污泥浓度的 MBR-1 池至 MBR-5 池; (1) 为 MBR 池上清液; (2) 为膜完整时 MBR 池出水; (3) 为膜破损时 MBR 出水

Fig. 2 The fluorescence excitation-emission matrix (EEM) analysis of the supernatant and permeate from the MBR-1 to MBR-5

(a)–(e) are the MBR-1 to MBR-5 at different sludge concentrations; (1) is the supernatant of the MBR; (2) is the effluent from the MBR when the membrane is intact; (3) is the effluent from MBR when the membrane is breakage

当不同污泥浓度的 MBR 池内膜组件完整时系统出水如图 2(a-2), (b-2), (c-2), (d-2), (e-2),  $T_2$  峰基本消失,  $T_1$  峰值明显下降, 经 MBR 系统处理后可见光区类色氨酸物质几乎被膜完全截留, 检测过程中即使膜组件破损也不能及时检测到该物质的泄漏, 紫外区类色氨酸物质被部分截留, 但是对类富里酸物质 ( $C_2$ ) 以及类腐殖酸物质 ( $C_3$ ) 截留效果较差, 峰 B 和峰 D 的峰值基本保持不变, 所以紫外区类色氨酸物质应作为检测目标物质。中空纤维膜组件一旦破损, 将有部分类蛋白质物质从膜丝破损处进入膜过滤出水侧, 如图 (a-3), (b-3), (c-3), (d-3), (e-3)。在本实验中膜丝破损为最低检测精度时  $r_\theta$  为 0.410 8,  $r_s$  为 0.341 3, 计算得  $R_\theta$  值约为 1.2, 所以当  $R_i \geq R_\theta = 1.2$  时即可认为检测结果非误差引起。MBR-1 池至 MBR-5 池膜丝破损时的  $R_i$  分别为 1.87, 1.92, 1.35, 2.19 和 2.69, 均大于 1.2, 指示系统运行正常。

## 2.2 不同污泥浓度下膜组件破损荧光响应分析

由图 3(a) 不同污泥浓度下 MBR 池上清液的发射光谱变化可见, 在最低可检测破损率下, 随着污泥浓度的增加, MBR 上清液中 Em 为 335 nm 处的荧光峰值增加, 即紫外区类色氨酸物质逐渐增加, 因进水水质相同、缺氧池的污泥浓

度相同, 所以可能为 MBR 池系统内的胞外聚合物以及活性污泥产物变化所致。当膜组件完整时系统出水的发射光谱如图 3(b), 出水中 Ex/Em 为 230/335 nm 峰值相差不大, 表明在膜组件完整时对该类蛋白质色氨酸类物质截留效果相近, 受污泥浓度的影响较小。当膜组件破损后, 在发射光谱中 Em 为 335 nm 处出现荧光强度的增强, 显示有类色氨酸物质的泄漏, 如图 3(c)。

由图 4 可见, 在不同污泥浓度的 MBR 池的最低可检测破损率下, 固定激发波长为 230 nm, 发射光谱在 Em 为 335 nm 左右有一个明显的峰值, (a) MBR-1 池中  $T_1$  峰值由 MBR 上清液中的  $(6\ 507 \pm 10)$  降为膜组件完整出水的 1 040, 初始荧光截留率  $f_s$  为 84%; (b) MBR-2 池中  $T_1$  峰值由 MBR 上清液中的  $(5\ 781 \pm 10)$  降为膜组件完整出水的 826.2,  $f_s$  约为 85.7%; (c) MBR-3 池  $T_1$  峰值由 MBR 上清液中的  $(4\ 248 \pm 10)$  降为膜组件完整出水的 638.4,  $f_s$  约为 84.9%; (d) MBR-4 池  $T_1$  峰值由 MBR 上清液中的  $(3\ 325 \pm 10)$  降为膜组件完整出水的 689,  $f_s$  约为 79.3%; (e) MBR-5 池  $T_1$  峰值由 MBR 上清液中的  $(2\ 337 \pm 10)$  降为膜组件完整出水的 315.6,  $f_s$  约为 86.5%。

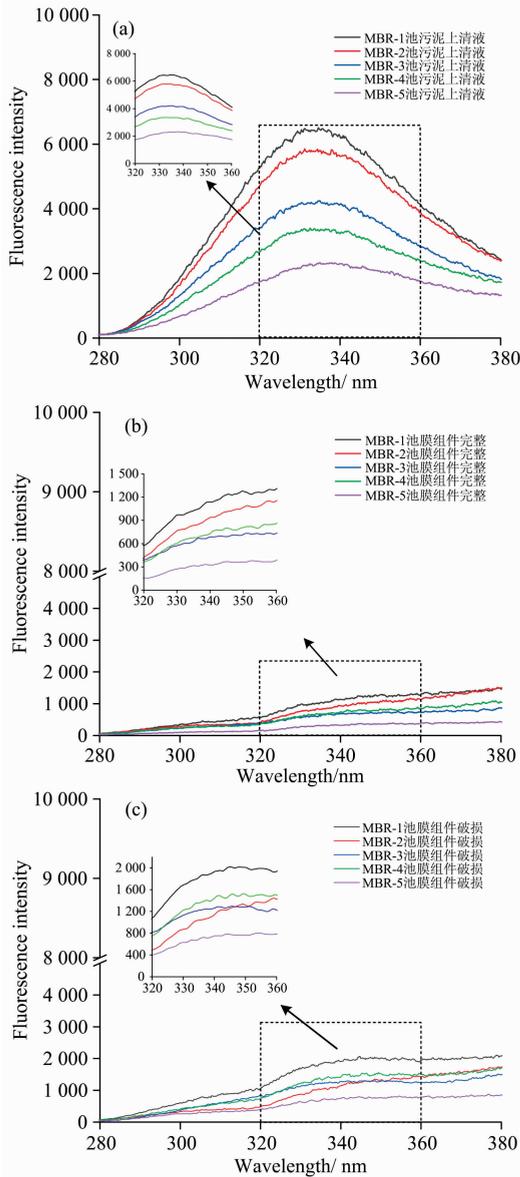


图 3 激发波长  $Ex$  为 230 nm 时不同水样荧光发射光谱变化

Fig. 3 The emission spectrum of different water samples ( $Ex=230$  nm)

膜组件破损后在发射光谱中 335 nm 处的  $T_1$  峰的强度明显增加,不同污泥浓度的 MBR 池  $T_1$  峰的强度不同,膜组件破损后 MBR-1 池中  $T_1$  峰值上升至  $(1\ 842 \pm 5)$ ,  $f_i$  约为 12.4%; MBR-2 池中  $T_1$  峰值上升至  $(1\ 030 \pm 5)$ ,  $f_i$  约为 3.7%; MBR-3 池中  $T_1$  峰值上升至  $(1\ 215 \pm 5)$ ,  $f_i$  约为 13.9%; MBR-4 池中  $T_1$  峰值上升至  $(1\ 212 \pm 5)$ ,  $f_i$  约为 15.9%; MBR-5 池中  $T_1$  峰值上升至  $(684.1 \pm 5)$ ,  $f_i$  约为 15.8%; 所以通过荧光发射光谱响应技术可以适应不同污泥浓度的 MBR 池膜组件完整性检测。

### 2.3 不同运行时间及膜丝破损根数下荧光响应分析

由图 5(a)可知,在 MBR-1 反应池内膜丝破损根数相同时,进行不同过滤时间下的发射光谱扫描,实验约 2 min 即可检测到  $T_1$  峰值的增加,灵敏度高,响应快速。但随着 MBR

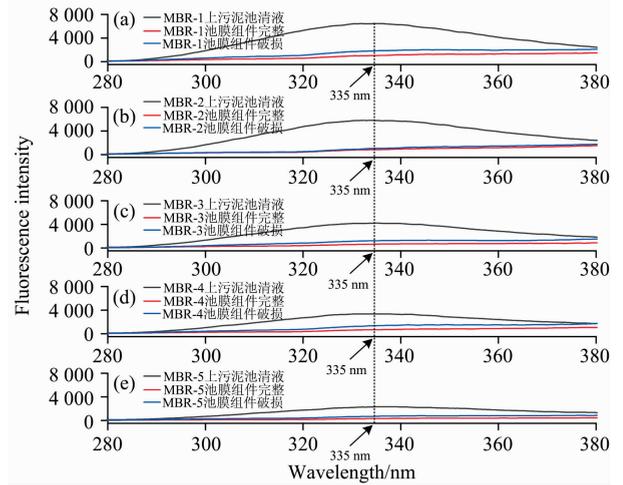


图 4 各个 MBR 池内上清液、膜组件完整出水、膜组件破损出水的发射光谱变化情况

Fig. 4 The emission spectrum of the supernatant and the permeate when the membrane is intact and breakage

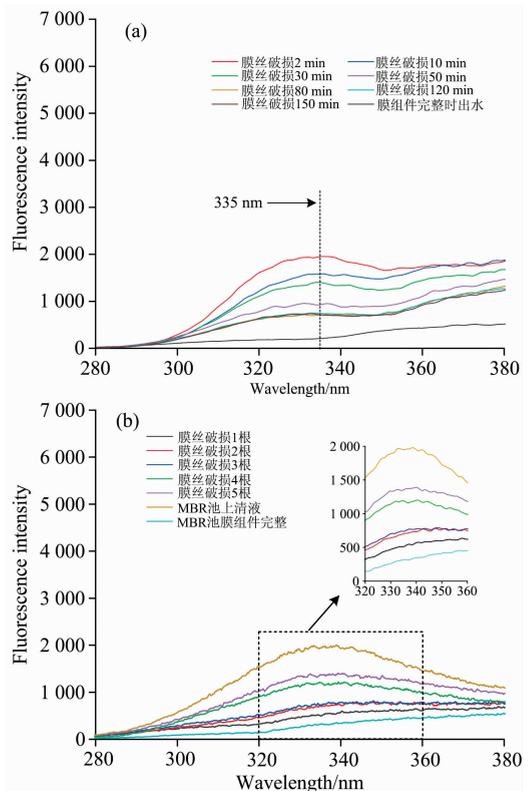


图 5 不同操作条件下荧光发射光谱变化 ( $Ex=230$  nm)

Fig. 5 The emission spectrum at different operation conditions ( $Ex=230$  nm)

运行时间的延长,荧光强度逐渐下降,可能是 MBR 池内的污泥通过破损处进入组件形成膜丝堵塞,出现自修复现象,即因为污泥的紧密堵塞将进一步阻止其他污泥及水中的污染物进入膜组件出水侧,膜组件破损开始时出水水质变差,但是污泥堵塞后水质转好,并且随着时间的延长,堵塞更加

紧密,当运行约 80 min 后,荧光强度值基本保持不变。但仍大于膜组件完整时的荧光强度。可见膜组件破损后任何时段都能得到准确的检测信息。

由图 5(b)可见,在 MBR-3 池中进行不同膜丝破损率的实验,膜组件内部膜丝破损根数  $n_i$  分别为 1~5 根,相应的膜组件荧光截留变化指数  $f_i$  分别为 10.6%, 15.9%, 19.5%, 26.5% 和 36.7%; 发现在激发波长 Ex 为 230 nm, 发射光谱在 Em 为 320~360 nm 范围内随着膜丝破损根数的

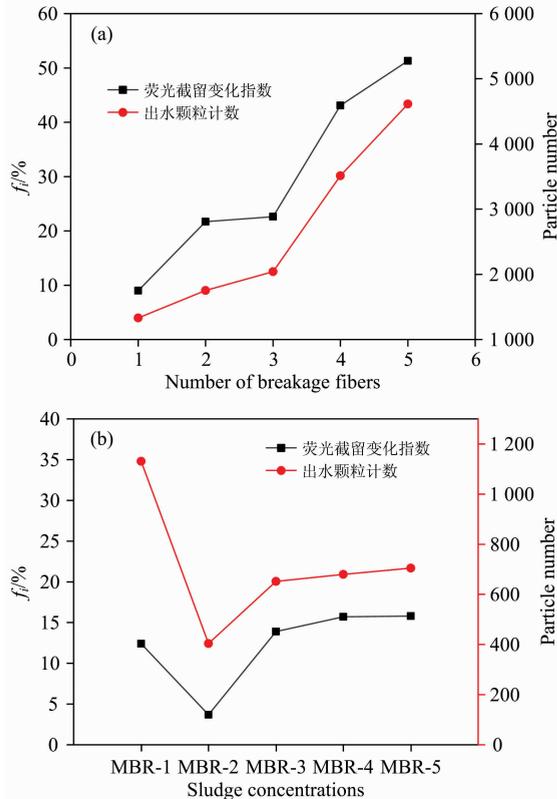


图 6 膜组件破损颗粒计数检测与荧光截留变化指数  $f_i$  对比  
Fig. 6 Comparison of particle count detection with the fluorescence interception change index ( $f_i$ )

## References

- [1] Cui Z, Wang J, Zhang H W, et al. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 355.
- [2] Wang J, Bi F, Ngo H H, et al. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 420.
- [3] Shen Y X, Xiao K, Liang P, et al. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415-416(10): 336.
- [4] Shin C, Kim K, McCarty P L, et al. *Water Science & Technology*, 2016, 74: 457.
- [5] Wang J, Xin C, Li J, et al. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25: 24639.
- [6] Pye M L, Lawrence M G, Keller J, et al. *Water Research*, 2016, 98: 384.
- [7] Guo H, Wyart Y, Perot J, et al. *Water Research*, 2010, 44(1): 41.
- [8] Lousada-Ferreira M, Lier J B V, van der Graaf J H J M. *Separation & Purification Technology*, 2016, 161: 16.
- [9] Cohen E, Levy G J, Borisover M, et al. *Water Research*, 2014, 55: 323.
- [10] Domínguez Chabalíná Liuba, Rodríguez Pastor Manuel, et al. *Talanta*, 2013, 115: 706.
- [11] HE Lei, WANG Zhi-wei, WU Zhi-chao, et al (何磊, 王志伟, 吴志超, 等). *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2011, 5(3): 563.
- [12] Domínguez L, Rodríguez M, Prats D. *Desalination*, 2010, 261(1-2): 19.

增加,荧光强度逐渐增加,逐渐接近于 MBR-3 池中上清液的检测强度,并且荧光强度值都大于膜组件完整时的荧光强度,可见荧光发射光谱响应的方法可以适应不同膜组件破损率的检测。

## 2.4 膜组件破损出水颗粒计数与荧光光谱响应对比分析

颗粒计数法作为当前膜过滤过程中较常用的检测方法,与荧光光谱响应技术对比分析发现,对于不同污泥浓度的 MBR 池,各池颗粒数分别为 1 131, 402, 652, 680 和 799 个。随着膜丝破损根数的增加,膜组件出水侧检测到的颗粒物数量呈现增加趋势,由图 6(a)和(b)可见,将不同污泥浓度 MBR 池和不同膜丝破损根数下的颗粒计数器检测结果与荧光截留变化指数  $f_i$  进行对比,发现检测趋势基本一致,荧光光谱响应技术在响应时间、反馈精度上均有良好的实用性。颗粒计数器的“局部分流”设计会导致一定的检测误差,荧光发射光谱响应技术更能直接反映膜过滤出水侧的水质内部变化信息,减小了检测误差。

## 3 结论

利用荧光光谱响应技术对膜生物反应器(MBR)中的中空纤维膜组件完整性进行检测,实现对膜组件及膜过滤出水水质的准确、快速的诊断与检测。

(1) Ex/Em 为 230/335 nm 的紫外区类色氨酸物质荧光发射光谱响应作为膜组件完整性检测的核心指标,以 Ex/Em 为 330/415 nm 的腐殖酸作为指示因子,用以指示检测系统的正常运行,当荧光截留变化指数  $f_i \geq f_0$ , 参比指示因子  $R_i \geq 1.2$  时可认为膜组件出现异常,需要更换或维修。

(2) 在不同污泥浓度、不同破损率的工况下对采用 Ex/Em 为 230/335 nm 评价指标的完整性检测方法进行了研究,表现出了良好的相关性,同时其对 MBR 中的“自修复”现象也有一定反馈。

(3) 与颗粒计数装置的结果进行了对比,结果发现在响应时间、反馈精度上均具有良好的实用性。对于检测水样的要求低,便携灵活,能够实现对大型 MBR 系统的独立单元,甚至是单个组件的分散式检测。

- [13] Singh S, Henderson R K, Baker A, et al. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421-422: 180.
- [14] Galinha C F, Carvalho G, Portugal C A M, et al. *Water Research*, 2012, 46(11): 3623.
- [15] Wang Z, Wu Z, Tang S. *Water Research*, 2009, 43(6): 1533.
- [16] Céline Jacquin, Lesage G, Traber J, et al. *Water Research*, 2017, 118: 82.
- [17] LI Shan, DUAN Liang, ZHOU Bei-hai, et al(李 珊, 段 亮, 周北海, 等). *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2015, 9(6): 2731.

## Integrity Detection of Hollow Fiber Membrane Bioreactor Based on Fluorescence Spectrum Response

XIN Chang-chun<sup>1,2</sup>, JIA Hui<sup>1,2,3\*</sup>, LI Juan<sup>1,2</sup>, WEN Hai-tao<sup>2,3</sup>, LI Jing-yu<sup>2</sup>, WANG Jie<sup>1,2,3</sup>

1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China
2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China
3. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

**Abstract** Membrane bioreactor (MBR) has the advantages of good effluent quality, small footprint and low sludge yield. However, once the membrane module is easy to be damaged during system operation, it will directly affect the effluent quality. In this study, the fluorescence emission spectral response was used as a technology to discuss the effects of hollow fiber membrane breakage rate, sludge concentration and breakage response time on membrane integrity monitoring in hollow fiber membrane bioreactor (MBR). The results showed that the MBR with hollow fiber membrane can retain the protein-like components ( $C_1$ ) in the sewage effectively, while the fulvic-like components ( $C_2$ ) and humic-like component ( $C_3$ ) have poor interception performance. Based on the experiment results, a fluorescent component of the ultraviolet region-like tryptophan component with peaks(Ex 230 nm/Em 335 nm) was used as the detection index, the fluorescence interception change index ( $f_i$ ) was used as the determination method, and the humic-like component with peaks(Ex 330 nm/Em 415 nm) was used as a reference index. Under the minimum detection accuracy  $\theta$ , we found that the sludge concentration in the bioreactor had an important influence on the membrane breakage. The  $f_i$  in different sludge concentrations from MBR-1 to MBR-5 were 12.4%, 3.7%, 13.9%, 15.9%, and 15.8%. The reference indicator factors ( $R_i$ ) were 1.87, 1.92, 1.35, 2.19, and 2.69, which are all more than the indication factor  $R_0$  under the lowest detection accuracy. The  $f_i$  can reflect the breakage of the membrane module effectively. As the number of broken fiber increases, the  $f_i$  increases gradually. It is also found that the membrane modules have self-repairing ability due to the foulant blockage with system running. The sludge would enter the membrane lumen through the damaged portion of the membrane module. Base on the valid detection of ultraviolet region-like tryptophan component, fluorescence will become stable after about 80 minutes of operation. The  $f_i$  is satisfied tallies with the particle counter detection results. The system can identify the breakage information with very short response speed. The emission spectrum scanning based on the fluorescence spectral response can test the integrity of the membrane module, which is convenient, quick, and good practicability. Moreover, it can achieve the distributed detection in every membrane module.

**Keywords** Fluorescence emission spectroscopy; Membrane bioreactor; Hollow fiber membrane; Membrane integrity test

\* Corresponding author

(Received Dec. 12, 2018; accepted Apr. 29, 2019)