

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

倒置 A²/O-MBR 组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性

王旭东¹, 马亚斌¹, 王磊¹, 杨怡婷¹, 黄丹曦¹, 夏四清^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 将自制高强度 PVA 亲水化改性复合膜应用于倒置 A²/O-MBR 工艺中, 处理模拟生活污水, 考察了系统对 COD、氨氮、总氮、总磷及浊度的去除效果以及膜性能的变化。结果表明, 在不同回流比条件下, COD、氨氮、总磷等去除率变化不大, 分别大于 90%、95%、80%; 回流比对总氮的去除效果有一定的影响, 回流比为 100% 时去除率较低, 当回流比从 100% 增加到 300% 时, 去除率相应增大, 在膜的高效截留作用下, 膜出水浊度始终小于 0.05 NTU, 控制膜通量为 $(12 \pm 0.5) \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 连续运行 52 d, 未对膜进行任何清洗, 膜污染平均速率为 $13.22 \text{ Pa} \cdot \text{h}^{-1}$, 膜污染进程缓慢。经 FTIR 分析, 多糖和蛋白质是膜有机污染物的主要成分, 多为亲水性物质。膜与污染物之间的微观作用力的测定表明 LB 为膜主要污染物, 与 FTIR 分析一致。

关键词: PVA; 倒置 A²/O-MBR; 回流比; 膜污染; 生活污水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3743-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.10.024

Efficacy of A²/O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling

WANG Xu-dong¹, MA Ya-bin¹, WANG Lei¹, YANG Yi-ting¹, HUANG Dan-xi¹, XIA Si-qing^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The hydrophilic modification of PVA composite membrane was applied in the reversed A²/O-MBR process to treat wastewater, the removal efficacy of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TN, TP, turbidity and performance of composite membrane were investigated. The results indicate that the average removal rates of COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and TP were higher than 90%, 95% and 80% under different reflux ratio, respectively. The reflux ratio had large impact on TN removal rate; when the reflux ratio was 100%, the removal rate was low; when the reflux ratio increases the range from 100% to 300%, the removal rate was correspondingly increased. Under the efficient interception of membrane, water turbidity was always less than 0.05 NTU, and the composite film was controlled at $(12 \pm 0.5) \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ flux, the operation was uninterrupted for 52 days without any cleaning process of the membrane, the average rate of membrane fouling is $13.22 \text{ Pa} \cdot \text{h}^{-1}$ and the process of membrane fouling was very slow. After FTIR analysis, we confirmed that polysaccharide and protein is a main composition of organic pollutants. LB is further proved to be the main pollutants from micro acting force between the membrane and the pollutants, which is consistent with FTIR analysis.

Key words: PVA; reversed A²/O-MBR; reflux ratio; membrane fouling; domestic sewage

传统 A²/O 工艺是城市污水处理厂应用最广泛的生物处理工艺, 是一种最标准同步脱氮除磷工艺^[1], 但是传统 A²/O 工艺也存在两个方面的问题: 一是反硝化和厌氧释磷之间存在碳源竞争问题, 同时菌体污泥龄要求不同, 使传统 A²/O 工艺很难同时具有很高的脱氮除磷效果^[2]; 二是产生大量剩余污泥, 增加了后续处理费用。针对传统 A²/O 工艺的碳源竞争问题, 研究者将传统工艺中的缺氧区提前, 形成了倒置 A²/O 工艺, 让厌氧区和好氧区相连, 使厌氧释磷后保持较高的吸磷动力, 同时提高了脱氮除磷的效果^[3-7]。

随着城镇污水处理厂提标改造计划的实施, 常规 A²/O 工艺难以满足《城镇污水处理厂污染物排

放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A 标准的要求。膜生物反应器 MBR 具有 HRT 短、产泥少、出水水质好等优点^[8-10], 膜的高效截留作用能使世代时间较长的菌种有足够的生长时间, 反应器内能保持较高的污泥浓度, 不仅提高处理效果, 同时能减少污泥的产生量、节省大笔污泥处理费用。

本研究将倒置 A²/O 和 MBR 组合起来形成组合工艺, 处理模拟生活污水, 拟解决传统工艺的缺点, 最大限度地提高脱氮除磷效果。并通过 FTIR 技

收稿日期: 2015-04-08; 修订日期: 2015-05-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178378, 51278408); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2013KTCL03-16); 陕西省科技新星项目(2014KJXX-65)

作者简介: 王旭东(1979~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为膜法水处理技术, E-mail: xudongw7904@126.com

术分析膜表面污染物和膜池内主要污染物与膜之间微观作用力两方面探究组合工艺膜污染机制,以期为实际污水处理中工艺升级改造及减缓膜污染提供有效依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行参数

实验所用倒置 A²/O-MBR 装置如图 1 所示. 原水经蠕动泵进入到缺氧池,再经挡板过流到厌氧池,再经穿孔挡板进入好氧池,好氧池膜区设置污泥回

流管,回流污泥到缺氧池. 膜组件放置在好氧池泥水混合液中,经蠕动泵抽吸出水,抽停时间由时间继电器控制.

实验用膜为自制高强度 PVA 亲水化改性复合膜,铸膜液体系 DMAC/PVDF/LiCl/PVA 按一定比例配置而成^[11,12]. 将此复合膜制成帘式组件应用于倒置 A²/O-MBR 体系中,考察 MBR 体系中膜对颗粒物的去除及膜性能的变化. 复合膜基本参数如表 1 所示,膜组件及 MBR 主要运行参数见表 2.

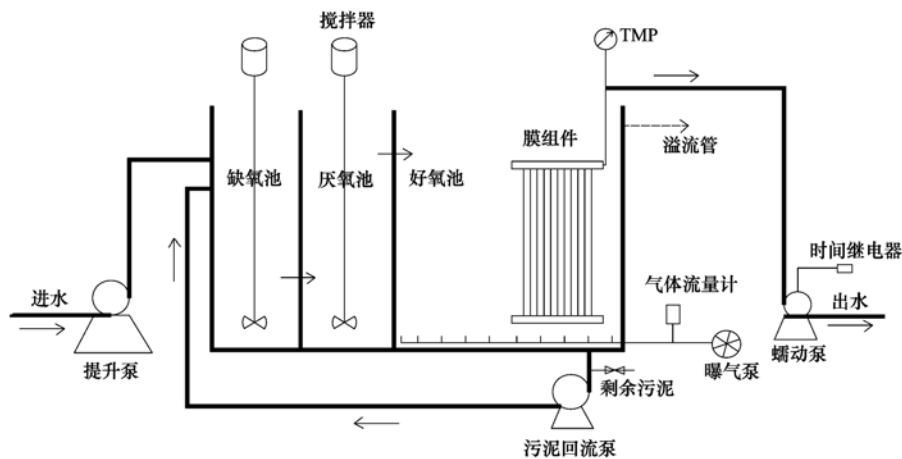


图 1 实验装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

表 1 复合膜的基本参数

Table 1 Parameter of composite membrane						
指标	膜外径 /mm	涂覆层厚 /mm	膜表面孔径 /nm	孔隙率 /%	膜纵向拉伸强度 /MPa	纯水通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹
数值	2.35 ± 0.05	0.11 ± 0.02	104 ± 15	60.3	> 100	1 065 ± 120

表 2 倒置 A²/O-MBR 系统主要参数

Table 2 The main parameter of the inversion A ² /O-MBR system						
参数	膜面积 /m ²	膜运行通量 /L·(m ² ·h) ⁻¹	HRT /h	有效容积 /L	回流比 /%	污泥浓度 /g·L ⁻¹
数值	0.125	12 ± 0.5	6	9	100 ~ 300	6 ~ 9

反应器以倒置 A²/O-MBR 工艺连续运行,进水连续,出水抽停结合,抽 8 min 停 2 min,每天膜净工作时间 19.2 h,反应器运行温度为室温(20 ~ 25℃),初始污泥浓度分别为:缺氧池 6.5 g·L⁻¹、厌氧池 6 g·L⁻¹、好氧池 7 g·L⁻¹,运行总时间 52 d, SRT 为 15 ~ 20 d,每天排泥

500 mL.

1.2 污泥与进水水质

实验所用污泥取自西安市第四污水处理厂,进水为模拟生活污水,葡萄糖为碳源,NH₄Cl 为主要氮源(蛋白胨为辅助氮源),KH₂PO₄ 为磷源. 原水水质见表 3.

表 3 原水水质

Table 3 Raw wastewater quality				
项目	COD/mg·L ⁻¹	氨氮/mg·L ⁻¹	总氮/mg·L ⁻¹	总磷/mg·L ⁻¹
范围	287 ~ 320.7	38.7 ~ 46.2	42.4 ~ 49.9	3.66 ~ 5.39

反应器接种污泥后闷曝 1 d, 澄清后排去上清液, 连续闷曝 2 d 后放入反应器进行连续运行培养. 连续培养 3 d 后, 反应器进入正式运行.

1.3 取样及分析方法

每天取样一次, 放于冰箱贮存待测. 其中 COD、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、总氮、总磷、MLSS 等采用文献[13]中的标准方法测定, pH 采用 pH 计测定, DO 采用便携式溶解氧仪测定.

2 结果与讨论

2.1 倒置 A²/O-MBR 工艺脱氮除磷效果

2.1.1 COD 的去除

倒置 A²/O-MBR 工艺对 COD 的去除如图 2 所示.

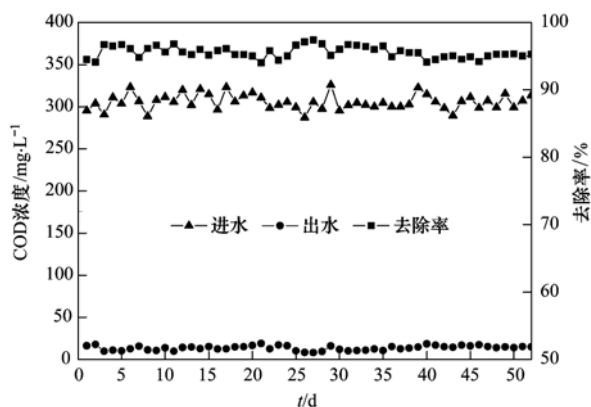


图 2 倒置 A²/O-MBR 对 COD 的去除效果

Fig. 2 COD removal efficiency in the inversion A²/O-MBR system

由图 2 可知, 系统对 COD 有很好的去除效果, 出水 COD 稳定在 20 mg·L⁻¹ 以下. 主要是由于实验用膜具有高效截留作用, 使反应器内污泥稳定增殖, 污泥量达传统工艺的两倍, 因此, 在相同污泥负荷下, 反应器体积大大降低, 同时实现对原水中有有机物的高效降解.

2.1.2 氮素的去除

倒置 A²/O-MBR 工艺对氨氮及 TN 的去除情况见图 3 和图 4.

由图 3 可知, 该工艺出水氨氮稳定在 0.01 到 1.12, 低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A 标准, 去除率达 98.7% 以上, 一方面由于好氧池后段膜池曝气量大, 有机负荷低, 有利于自养硝化菌的生长, 另外, 膜的高效截留使得世代时间较长的硝化细菌不流失, 从而硝化效果好^[14]. 图 4 中从左到右四段回流比分别为 300%、250%、150%、100%, 总氮平均去除率分别为

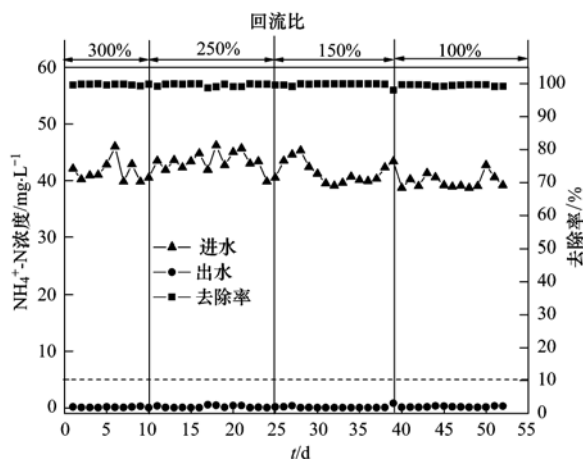


图 3 倒置 A²/O-MBR 对氨氮的去除效果

Fig. 3 NH₄⁺-N removal efficiency in the inversion A²/O-MBR system

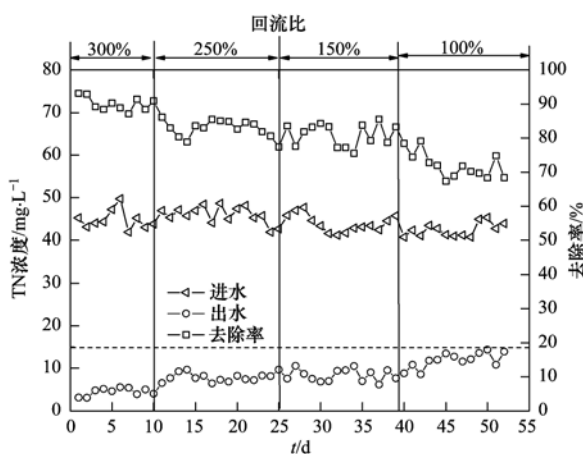


图 4 倒置 A²/O-MBR 对 TN 的去除效果

Fig. 4 TN removal efficiency in the inversion A²/O-MBR system

90.23%、82.92%、80.6%、71.46%. 混合液回流至缺氧池向反硝化过程提供硝态氮, 作为反硝化过程的电子受体, 以达到脱氮的目的. 回流比越大, 回流至缺氧区的硝酸盐量增加, 可供反硝化的硝氮越多, 反硝化比率提高, 系统 TN 去除率也相应提高. 系统设计中缺氧区前置, 反硝化碳源优先得到满足, 提高了系统整体脱氮能力.

2.1.3 TP 的去除

倒置 A²/O-MBR 工艺对 TP 的去除如图 5 所示.

由图 5 可知, 系统对总磷去除效果良好, 出水总磷《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中一级 A 标准. 这是由于在倒置 A²/O-MBR 系统中, 厌氧区与好氧区相连, 污泥中聚磷菌在厌氧池内充分将体内积聚的聚磷分解, 分解能量一部分供聚磷菌生长另一部分供聚磷菌转化为 PHB, 由厌

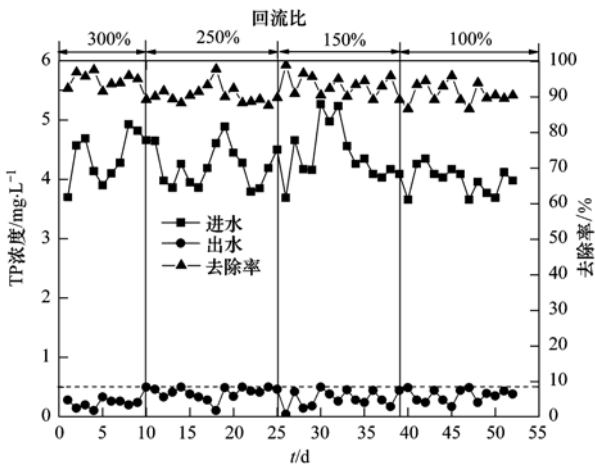


图 5 倒置 A²/O-MBR 对总磷的去除效果

Fig. 5 TP removal efficiency in the inversion A²/O-MBR system

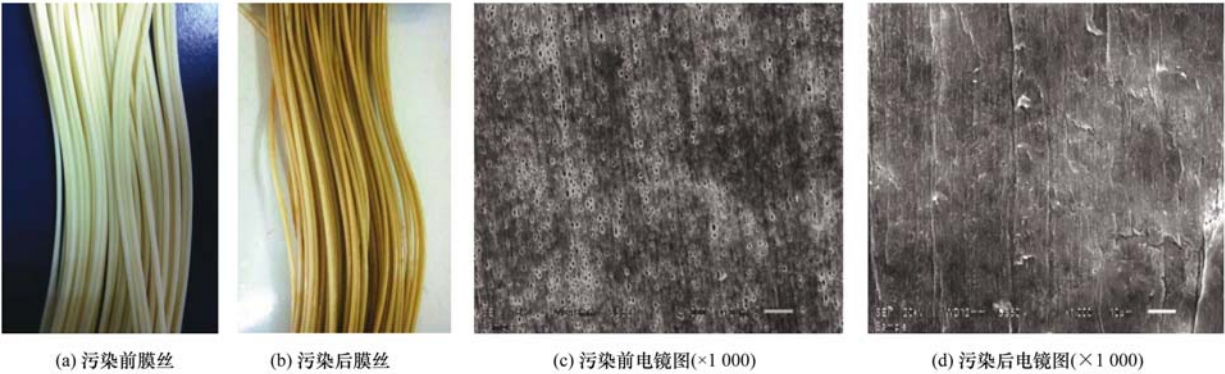


图 6 膜使用前后膜表面形貌对比

Fig. 6 Contrast of the membrane surface morphology before and after using

结果说明：复合膜使用后，膜表面受到了一定程度的污染，对比图 6(c) 和图 6(d) 膜表面扫描电镜图可知，虽然使用后膜孔模糊可见，膜孔稀少，但是污染物在膜表面形成滤饼层干燥后出现隆起和裂缝，说明滤饼层较厚但比较疏松，此时形成的滤饼层对膜过滤的通量影响较小。

2.2.2 MBR 系统中复合膜跨膜压差变化

图 7 为实验条件下 MBR 系统 TMP 随时间的变化图。

整个实验过程未对膜进行任何清洗，从图 7 可知，系统在运行的 52 d 里，TMP 在前 2 d 内增加明显，从 0.5 kPa 突然增加到 2.4 kPa，膜污染速率较高，这是因为系统在过滤初期，污泥混合液中颗粒在膜表面吸附，引起膜孔堵塞，形成了膜的初始污染^[17,18]，因此 TMP 增长较快。随着膜孔堵塞继续发展，在随后的 40 d 内 TMP 从 2.4 kPa 增长到 8 kPa，膜污染速率为 5.83 Pa·h⁻¹，此阶段为膜的缓慢污染阶段^[9]。在此阶段内，污染物不仅在膜孔内吸附，且

氧池进入好氧池后，刚刚释放磷的聚磷菌将在厌氧池集聚的大量 PHB 分解，释放大量能量供其从污水中更充分地摄取磷，从而提高反应除磷效果，同时经自制编织管复合膜出水浊度极小，吸磷后污泥完全被截留，出水磷含量减少^[15,16]。并且一部分回流混合液污泥均经历完整的释磷吸磷过程，从而进一步增强了系统除磷的效果。

2.1.4 浊度的去除

整个实验过程中，出水浊度始终稳定在 0.05NTU 以下，说明自制高强度 PVA 亲水化改性复合膜对浊度具有高效截留效果。

2.2 MBR 系统中膜污染特性分析

2.2.1 复合膜使用前后膜表面形貌对比

图 6 为复合膜使用前后膜形貌对比。

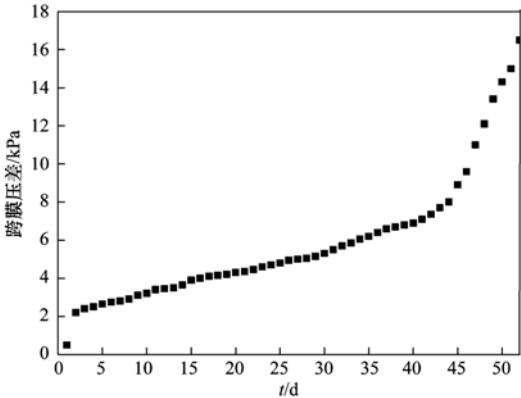


图 7 MBR 系统 TMP 变化

Fig. 7 Variation of the TMP in MBR

吸附发生在整个膜表面，污泥混合液中的生物絮体在膜表面开始形成滤饼层，但此时的滤饼层对 TMP 的增长影响较小，TMP 增长缓慢。在反应器运行的最后 10d 里，TMP 从 8 kPa 骤增到 16.5 kPa，膜污染速率为 35.42 Pa·h⁻¹，系统发生严重膜污染。

在整个实验过程中，复合膜的通量保持 (12 ±

0.5) L·(m²·h)⁻¹ 不变, 膜污染平均速率低至 13.22 Pa·h⁻¹. Song 等^[10] 采用 PVDF 中空纤维膜处理市政污水中, 在膜通量为 15.4 L·(m²·h)⁻¹ 时, 得出膜污染速率约为 71 Pa·h⁻¹; 张传义等^[19] 采用聚乙烯中空纤维膜处理生活污水, 保持膜通量为 12 L·(m²·h)⁻¹, 膜污染速率约 52.7 Pa·h⁻¹. 对比说明自制高强度复合膜具有良好的抗污染能力, 膜污染过程缓慢, 能在 MBR 中保持低压力稳定运行.

2.2.3 膜表面污染物 FTIR 分析

FTIR 技术是表征有机物官能团结构的有力手段^[20,21], 为了表征膜池微生物代谢产物对膜污染的影响, 对膜池内溶解性微生物代谢产物 (SMP)、胞外聚合物 (EPS 包括 LB、TB), 及膜表面污染物分别进行 FTIR 分析, 结果如图 8 所示.

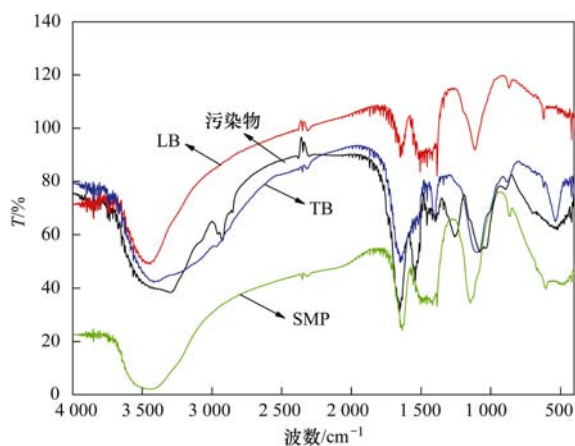


图 8 膜污染物及反应器主要物质红外分析结果

Fig. 8 FTIR spectra of the membrane foulants, SMP, LB and TB

FTIR 测定结果显示, 膜表面污染层在 3300 cm⁻¹ 附近出现一个吸收峰, 是羟基基团中 O—H 键的伸缩振动产生的, 在 2900 cm⁻¹ 附近存在一个尖锐吸收峰, 为芳香族类 C—H 键的伸缩振动产生, 同时图谱存在两个蛋白质二级结构的典型特征峰: 1655 cm⁻¹ (酰胺 I 带) 和 1540 cm⁻¹ (酰胺 II 带), 在 1065 cm⁻¹ 处存在一个较宽的吸收峰, 表明有多糖及多糖类物质的存在, 由此可以确定蛋白质和多糖是膜有机污染的主要成分, 课题组前期研究发现^[22], 这部分有机物多为亲水性物质, 因此说明自制高强度 PVA 亲水化改性复合膜在实验过程中表现出较好的抗污染性能. 并且根据 SMP/LB/TB 图谱对比分析可知, 膜池内溶解性代谢产物和胞外聚合物均具有与膜表面污染层相似的有机官能团, 但 SMP 中主要包含多聚糖和腐殖酸, 蛋白质肽键频段较弱, LB (与细胞结合松散的胞外聚合物) 的有机物质吸收峰与膜表面

污染层成分最相似, 并且相似有机物含量最高. 与文献^[23]等关于 MBR 中溶解性物质与胞外聚合物对膜临界通量影响的研究结果一致.

2.2.4 膜池内主要污染物与膜之间微观作用力分析

黏附力是指将微颗粒从某一平面移走所需要的作用力, 分子间的黏附力是分子间相互作用力的综合体现^[24]. 本课题组认为^[25], 超滤水处理过程中, 水中有机污染物在膜上产生的膜污染主要是由于水中有机物与膜之间的相互作用力决定的. 在膜过滤初期, 膜污染程度主要是由水中污染物和新膜之间相互作用力决定的, 在膜过滤后期, 膜污染程度则主要由水中污染物和被污染膜 (即被污染膜上污染物) 之间的相互作用力决定. 前期研究也发现^[25], 无论针对哪一种污染物, 所对应的膜-污染物之间的作用力均大于污染物-污染物之间的作用力, 说明膜-污染物之间的作用力是造成膜污染的主要因素. 因此本研究使用课题组自制的 PVDF 微颗粒探针测定经 PVA 亲水化改性后的 PVDF 膜-污染物之间的黏附力, 从而表征反应器内主要污染物质与 PVDF 改性复合膜之间黏附力的大小.

图 9 为 PVDF 微颗粒探针测定的反应器内 3 种微生物代谢产物与自制复合膜之间的典型黏附力曲线图, 纵坐标采用 F/R (黏附力与微颗粒半径的比值), 从而消除探针 PVDF 颗粒半径不同产生的影响. 由图 9 可知, 微生物代谢产物与自制复合膜之间的黏附力大小顺序为 LB > TB > SMP, 其黏附力的大小分别为 3.55、2.11 和 1.12 mN·m⁻¹, 从而确定 LB 为膜主要污染物, 与 FTIR 分析结果一致.

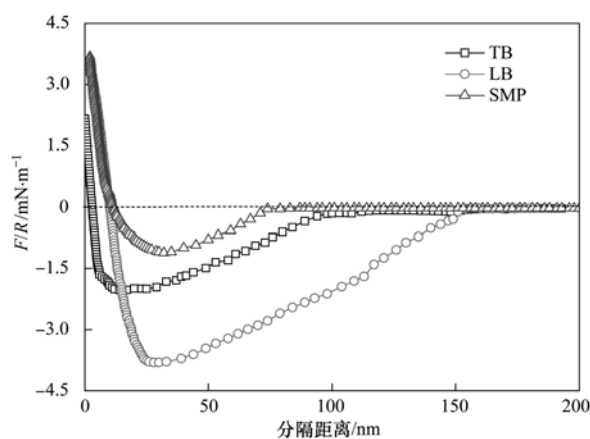


图 9 反应器中 3 种污染物与膜之间的典型黏附力曲线

Fig. 9 Representative force of foulants and membrane

3 结论

(1) 倒置 A²/O-MBR 系统对生活污水中的有机

物、氨氮及总磷的去除效果良好,出水 COD 小于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率始终高于 95%,出水氨氮平均浓度为 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率大于 98%,出水总磷也保持较低水平,均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的一级 A 标准。实验中不同回流比对 COD、氨氮及总磷的去除效果影响较小,但回流比对总氮的去除有一定的影响,当回流比为 100% 时去除率较低,当回流比从 100% 增加到 300% 时,去除率增大,同时出水浊度均小于 0.05 NTU,基本不受实验条件影响。

(2)在整个实验过程中,膜出水采用恒流、间歇式,并且以低压稳定运行,长时间内保持跨膜压差增长缓慢,膜污染平均速率低至 $13.22 \text{ Pa} \cdot \text{h}^{-1}$,表明自制的复合中空纤维膜具有较好的抗污染能力,膜污染过程缓慢,能在 MBR 中保持低压稳定运行,且对污染物表现出良好的截留效果。

(3)傅里叶红外光谱分析表明,多糖和蛋白质是膜有机污染的主要成分,多为亲水性物质,膜面滤饼层主要物质与 LB 最相近。并且 AFM 分析得出 LB 与膜之间黏附力最大,说明 LB 为膜主要污染物,与 FTIR 分析一致。

参考文献:

- [1] 付乐,李树苑,钱望新,等. 低碳源城市污水的强化脱氮除磷工艺研究[J]. 中国给水排水, 2009, **25**(1): 26-29.
- [2] 于洁,王素兰,史思,等. 基于污泥减排的 A^2/O -MBR 工艺除磷效果研究[J]. 水处理技术, 2012, **38**(10): 70-74.
- [3] 高廷耀,夏四清,周增炎. 城市污水生物脱氮除磷工艺评述[J]. 环境科学, 1999, **20**(1): 110-112.
- [4] 陈洪斌,唐贤春,何群彪,等. 倒置 AAO 工艺聚磷微生物的吸磷行为[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(1): 49-53.
- [5] 毕学军,张波. 倒置 A^2/O 工艺生物脱氮除磷原理及其生产应用[J]. 环境工程, 2006, **24**(3): 29-30, 9.
- [6] 张波,高廷耀. 倒置 A^2/O 工艺的原理与特点研究[J]. 中国给水排水, 2000, **16**(7): 11-15.
- [7] Wang X, Ji M, Wang J F, *et al.* Anaerobic uptake of phosphate in an anaerobic-aerobic granular sludge sequencing batch reactor [J]. Water Science & Technology, 2006, **53**(9): 63-70.
- [8] Lebeau T, Lelièvre C, Buisson H, *et al.* Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal[J]. Desalination, 1998, **117**(1-3): 219-231.
- [9] Fabris R, Lee E K, Chow C W K, *et al.* Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, **289**(1-2): 231-240.
- [10] Song K G, Cho J, Cho K W, *et al.* Characteristics of simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a pilot-scale sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor at various conditions[J]. Desalination, 2010, **250**(2): 801-804.
- [11] 容志勇,王磊,陈立成,等. PVDF/编织管中空纤维复合膜的制备及其性能研究[J]. 水处理技术, 2013, **39**(10): 67-71.
- [12] 张颖,王磊,容志勇,等. 高强度 PVDF-PET 编织管改性复合膜的制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2014, **34**(3): 69-73.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [14] 赵方波,于水利,荆国林,等. 间歇循环活性污泥-MBR 工艺的脱氮除磷特性[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(11): 22-25.
- [15] 高廷耀,周增炎. 简易改造城市污水厂的脱氮除磷新工艺[J]. 同济大学学报, 2000, **28**(3): 324-327.
- [16] Ma Y, Peng Y Z, Wang X L. Improving nutrient removal of the AAO process by an influent bypass flow by denitrifying phosphorus removal[J]. Desalination, 2009, **246**(1-3): 534-544.
- [17] Jiang T, Kennedy M D, Guinzbourg B F, *et al.* Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism[J]. Water Science & Technology, 2005, **51**(6-7): 19-25.
- [18] Zhang J, Chua H C, Zhou J, *et al.* Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2006, **284**(1-2): 54-66.
- [19] 张传义,黄霞,王丽萍. 长期运行条件下膜-生物反应器的膜污染特性[J]. 水处理技术, 2005, **31**(5): 42-45.
- [20] Sun F Y, Wang X M, Li X Y. Change in the fouling propensity of sludge in membrane bioreactors (MBR) in relation to the accumulation of biopolymer clusters [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(7): 4718-4725.
- [21] Kumar M, Adham S S, Pearce W R. Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(6): 2037-2044.
- [22] 王磊,冯玲,王旭东,等. 二级出水残留有机物对 PVDF 超滤膜污染行为研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, **46**(4): 105-109.
- [23] Jarusutthirak C, Amy G. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 969-974.
- [24] Sweity A, Ying W, Ali-Shtayeh M S, *et al.* Relation between EPS adherence, viscoelastic properties, and MBR operation: Biofouling study with QCM-D [J]. Water Research, 2011, **45**(19): 6430-6440.
- [25] Wang L, Miao R, Wang X D, *et al.* Fouling behavior of typical organic foulants in polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: characterization from microforces [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(8): 3708-3714.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADP1_pWHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行