

研究简报

序批式生物反应器中自生动态膜的成分与结构分析

傅大放^{1,2}, 段文松¹, 韩林辰¹, 杜二虎¹, 朱亚文¹, 许晓光¹

(¹ 东南大学市政工程系, 江苏 南京 210096; ² 南京市水处理与生态修复工程技术研究中心, 江苏 南京 210013)

关键词: 动态膜; 序批式反应器; EDX

中图分类号: X 703.1; Q 503

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 06-0000-0

Dynamic membrane structure and composition in sequencing batch reactor

FU Dafang^{1,2}, DUAN Wensong¹, HAN Linchen¹, DU Erhu¹, ZHU Yawen¹, XU Xiaoguang¹

(¹ Department of Municipal Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China;

² Nanjing Water Treatment and Ecological Rehabilitation Engineering Research Center, Nanjing 210013, Jiangsu, China)

Abstract: Particle size analyzer, scanning electron microscope were used to investigate the dynamic membrane composition and filtration performance under optimal operation parameters. Energy dispersion spectroscopy was used to determine the elemental composition of the dynamic membrane. The results indicated that the mass concentration of cake layer was $39.27 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, with contents of colloid, volatile suspended solids and inorganic matter $5.75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, $26.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ and $7.02 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ respectively. Self-generated dynamic membrane mainly consisted of porous structure with high porosity. Filamentous bacteria which acted as matrix of dynamic membrane structure could be obviously observed. Most of the particle size range from $70 \mu\text{m}$ to $130 \mu\text{m}$. O, K, Na, Ca, P, S, Cl, Mg, Si were the main elements in the dynamic membrane.

Key words: dynamic membrane; sequencing batch bioreactor; EDX

引 言

膜-生物反应器 (MBR) 是当今水处理领域研究的热点, 国内外很多学者做了大量的研究工作^[1-7], 近年来, 应用廉价的无纺布或筛网为基材制作的动态膜生物反应器 (dynamic membrane bio-reactor, DMBR) 受到了广泛关注^[8-12]。通过活性污泥在过滤过程中形成的生物动态膜实现近似于微

滤膜的过滤效果, 该技术具有投资省运行费用低、膜污染易于控制等优点^[13-14]。动态膜与 SBR 处理工艺相结合构成序批式动态膜生物反应器吸收了 SBR 出水水质好、脱氮效率高以及 DMBR 构造运行简便廉价的优点, 可以适应于大量分散式污水就地处理的需求。本文采用该新型反应器处理模拟生活污水, 测定了在最佳处理工况下自生动态膜的组成成分, 分析了粒径分布等结构参数, 为进一步研

2008-12-31 收到初稿, 2009-03-10 收到修改稿。

联系人及第一作者: 傅大放 (1966—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2008-12-31.

Corresponding author: Prof. FU Dafang. E-mail: fdf@seu.edu.cn

究序批式生物反应器中动态膜的形成规律提供基础资料。

1 实验装置和实验方法

1.1 实验装置

实验采用有效容积为 54L 的一体式膜生物反应器 (如图 1), 膜材料采用聚酯无纺布, 孔径约为 100 μm , 厚 1.6 mm, 膜组件为筒状, 中间为环形出水空腔, 内外贴膜, 膜面积为 0.46 m^2 。反应器下部安装曝气头, 采用机械搅拌。进水采用模拟生活污水配制而成, 污水成分及水质见表 1 和表 2。出水采用重力流方式, 由电磁阀控制出水时间。反应器采用序批式方式运行。处理周期为 6 h, 处理水量 18L。采用厌氧/好氧脱氮工艺, 厌氧好氧时间比为 1 : 1。所有阀门均由时间开关控制。活性污泥取自南京市锁金村污水处理厂。

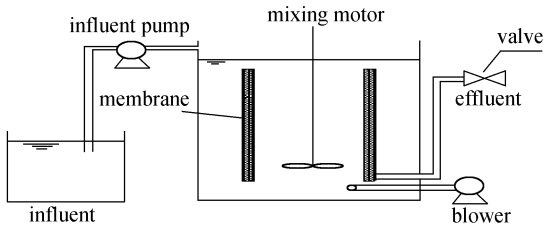


图 1 序批式动态膜生物反应器实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of SDBMRs

表 1 模拟生活污水组成成分

Table 1 Scheme of synthetic wastewater

Scheme	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Scheme	Concentration / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
sucrose	278	NaHCO_3	111
amylum	278	CaCl_2	6
peptone	28	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.549
carbamide	167	KH_2PO_4	26.4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6

表 2 模拟生活污水水质

Table 2 Quality of synthetic wastewater

Analysis items	Values	Average
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	173—506	294
$\text{NH}_3\text{-H}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	36.9—79.1	57.2
$\text{TN}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50.7—93.4	72.8
$\text{TP}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.57—6.43	3.57
pH	7—8	7.5

1.2 实验方法

采用标准方法^[15]测定 COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN,

SS, MLSS。采用电子浊度仪 (WGZ-1A) 测定浊度, 电子 pH 计 (Saturious PB-10) 测定 pH, 采用便携式溶氧仪 (JPB-607) 测定 DO。动态膜成分及结构的测定: 实验结束时将膜片取出, 用去离子水清洗膜片直至完全除去滤饼层, 收集清洗水作为滤饼层污泥混合液, 并用台式离心机 (TDL-50) 和滤膜将滤饼层中胶体、无机物、挥发性颗粒物分离, 用 TOC 仪 (TOC-5000A) 测定各部分的浓度, 计算各组分的百分比。激光粒度仪 (Mastersizer2000) 测定粒径分布, 能量色散 X 射线荧光法 (EDX) 测定动态膜内元素; 制作小块动态膜用无水乙醇和正己烷依次对动态膜进行脱水干燥, 并用液氮固定, 通过扫描电镜 SEM (日本 JSM-6360LV) 对其拍照。

2 结果和讨论

2.1 反应器去除效果

本实验处理周期为 6 h, 处理水量 18 L。采用厌氧/好氧脱氮工艺, 厌氧好氧时间比为 1 : 1, 采用气水比为 50 : 1, 历时 90 多天的稳定运行, 在此工况下, 处理的原水水质 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 分别为 294 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 57.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 72.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 处理效果如表 3 所示。

表 3 序批式动态膜生物反应器历时 90 多天平均处理效果

Table 3 Average treatment performance of sequencing batch dynamic bio-reactor for 90 days

Item	Influent	Effluent	Total average removal rate/%
$\text{TN}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72.8	21.48	70.5
$\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	57.2	6.56	95.5
$\text{COD}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	294	24.00	91.8

出水 COD 的浓度绝大多数情况为 24.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 去除效率平均达到 91.8%, 说明序批式动态膜生物反应器对生活污水有机物具有很好的生化降解能力, 传统活性污泥法对氨氮的去除率一般在 20%~50%, 属于生物自身生长对氮的需求。本实验中, 出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度仅为 6.56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 去除率平均达到 95.5%, 这主要是由硝酸菌和亚硝酸菌的降解作用造成, 在 SBR 动态膜生物反应器中, 动态膜能截留大量含有硝酸菌和亚硝酸菌的污泥, 动态膜有利于保持反应器内反应周期较长的硝酸菌和亚硝酸菌的较高浓度, 从而产生较好的硝化效果。而出水 TN 的浓度为 21.48

mg · L⁻¹ 以下，平均去除效率仅为 70.5%。

2.2 动态膜的形态与组成

本研究中使用的膜材质为无纺布，反应器运行过程中污泥在膜材质富集形成的污泥层即为动态膜，从外观结构看，生物层由外向里（相对于膜组件）可以分为滤饼层和凝胶层。滤饼层是一层疏松的污泥层，主要由污泥絮团组成，包括胶体、挥发性悬浮颗粒物以及无机物等。在反应器各项去除指标稳定状态下，动态膜结构与成分基本保持稳定，对动态膜的结构与成分进行分析。如表 4 所示：附着在膜材质上的滤饼层含量为 39.27 g · m⁻²，其中胶体含量为 5.75 g · m⁻²，挥发性悬浮颗粒物含量为 26.5 g · m⁻²，无机物含量为 7.02 g · m⁻²，分别占整个滤饼层的 14.6%，67.4%，18.0%，从该分析中，可以看出挥发性悬浮固体在动态膜滤饼层中占据主导，动态膜具有较高的生物活性，因此内部微生物可以以此为营养物质得到生长。本实验对动态膜结构无机元素成分也进行了相关的测定，用 EDX 光谱仪对动态膜滤饼层无机元素进行了分析，如图 2 所示。O、K、Na、Ca、P、S、Cl、Mg、Si 等为动态膜的主要元素，可以看出，O、Na、Ca、Cl 在动态膜内占有较大比重；虽然其他元素较少，但是这些元素对动态膜的形成有极为重要的作用。由 O、P、S 等元素的存在，可以推测出 K、Na、Ca、Mg、Si 等元素可能以硫酸盐、磷酸盐、氢氧化物的形式存在。

表 4 滤饼层组成

Table 4 Structure of cake filtration

	Filtration cake	Colloid	MLVSS	Mineral
content/g · m ⁻²	39.27	5.75	26.5	7.02
percent/%	100	14.6	67.4	18.0

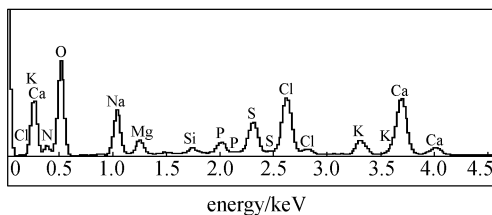


图 2 动态膜结构元素

Fig. 2 EDX result of elements in dynamic membrane

2.3 动态膜结构粒径分布

在反应器运行结束后，借助激光粒度仪 (Mastersizer2000) 分析了动态膜颗粒粒径的分布，

如图 3 所示。颗粒的粒径集中分布在 1~1000 μm，占 5% 以上的颗粒粒径范围为 70~130 μm，其中粒径为 100 μm 占 8.8% 以上。通过分析可以得出，在此反应器内，大于 1000 μm 的颗粒物由于膜面剪切力和膜面流速的影响，全部停留在反应器中，不能被附着在膜材质上。然而，70~130 μm 的颗粒物最容易附着在膜材料上，组成动态膜的主要颗粒成分。动态膜颗粒粒径的分布对动态膜的孔径与孔隙率有着重要的影响，因此，该分析有助于探明自生动态膜的颗粒组成，优化反应条件来控制动态膜的过滤性能。

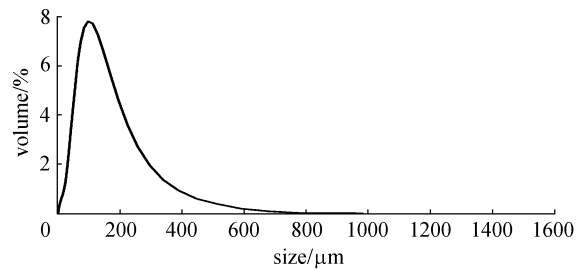


图 3 动态膜颗粒粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of dynamic membrane

2.4 动态膜结构表征分析

本实验用扫描电镜对膜材质及动态膜结构进行了表征。图 4 为未使用的无纺布新膜照片，可以看出无纺布属于非织造布，孔径分布不均匀，且表面粗糙。图 5 和图 6 分别为附着在膜材质上的动态膜结构和局部放大照片，自生动态膜为多孔状结构，具有较高的孔隙率，保持着良好的透水性能，动态膜照片内有明显生物层，在局部放大照片中，可以清晰地看到有“毛”状的丝状菌夹杂在动态膜内，起到了骨架作用。图 7 为动态膜凝胶层照片，观感上凝胶层呈胶状，肉眼观察不到颗粒状污泥的存在，凝胶层与动态膜基结合较紧密。

3 结 论

(1) 序批式动态膜生物反应器处理生活污水具有良好的去除效果，COD、NH₄⁺-N 和 TN 的去除率分别达到 91.8%、95.5% 和 70.5%。

(2) 动态膜成分中滤饼层质量为 39.27 g · m⁻²，其中胶体、挥发性悬浮颗粒物、无机物含量分别为 5.75 g · m⁻²、26.5 g · m⁻²、7.02 g · m⁻²，动态膜内以 70~130 μm 的颗粒为主，O、K、Na、Ca、P、S、Cl、Mg、Si 等为动态膜成分的主要元素。

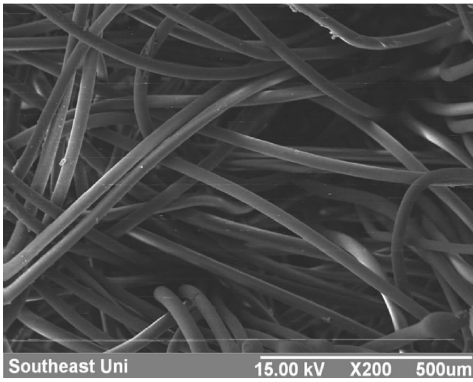


图 4 未使用的无纺布

Fig. 4 Nonwoven fabric before used

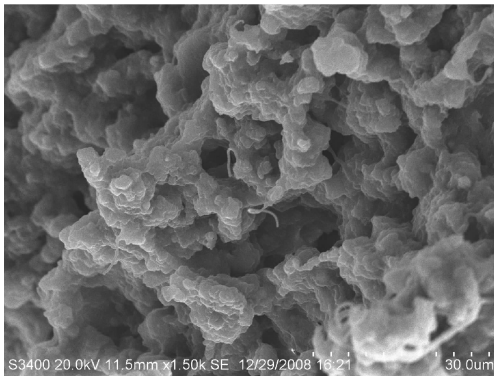


图 5 动态膜外观

Fig. 5 Formed dynamic membrane

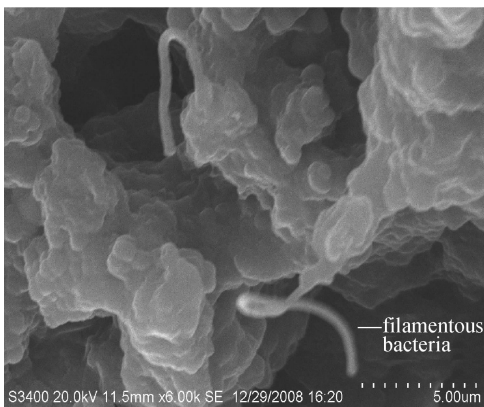


图 6 动态膜外观局部放大

Fig. 6 Partial enlargement SEM picture of dynamic membrane

(3) 自生动态膜为多孔状结构, 具有较高的孔隙率, 保持着良好的透水性能。动态膜照片内有明显生物层, 存在丝状菌, 起到了骨架作用。

References

[1] Huang Xia, Gui Ping, Fan Xiaojun, Wang Chengwen, Qian Yi. Study on the progress of membrane bioreactor

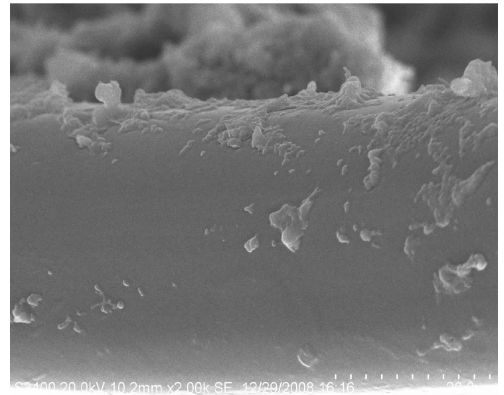


图 7 动态膜凝胶层

Fig. 7 Gel layer of dynamic membrane

technology for wastewater treatment. *Research of Environmental Sciences*, 1998, **11** (1): 40-44

- [2] Liu Rui, Huang Xia, Liu Ruopeng, Qian Yi. A Comparison between a submerged membrane bioreactor and a conventional activated sludge process. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2001, **22** (3): 20-24
- [3] Williams M D, Pirbazari M. Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter. *Water Research*, 2007, **41**: 3880-3893
- [4] Guo W S, Vigneswaran S. The role of a membrane performance enhancer in a membrane bioreactor: a comparison with other submerged membrane hybrid systems. *Desalination*, 2008, **231** (1-3): 305-313
- [5] Meng F G, Yang F L. A comprehensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under different aeration intensities. *Separation and Purification Technology*, 2008, **59** (1): 91-100
- [6] Yoshiaki Kiso, Yongjun Jung, Takashi Ichinari, Minsoo Park, Takane Kitao, Kazuyuki Nishimura, Kyung-seok Min. Wastewater treatment performance of a filtration bioreactor equipped with a mesh as a filter material. *Wat. Res.*, 2000, **34** (17): 4143-4150
- [7] Seo G T, Moon B H, Lee T S, Lim T J, Kim I S. Nonwoven fabric filter separation activated sludge reaction for domestic wastewater reclamation. *Wat. Sci. Tech.*, 2002, **47** (1): 133-138
- [8] Dong Chunsong (董春松), Fan Yaobo (樊耀波), Li Gang (李刚). Study of a new type of tubular self-forming dynamic membrane bioreactor and its application for treatment of landfill leachate. *Chinese Journal of Environmental Science* (环境科学), 2007, **28** (4): 747-753
- [9] Wu Y, Huang X, Wen X, et al. Function of dynamic membrane in self-forming dynamic membrane coupled bioreactor. *Water Science & Technology*, 2005, **51** (6-7): 107-104
- [10] Ye Maosheng (叶茂盛), Zhang Hanmin (张捍民), Yang Fenglin (杨凤林). Domestic wastewater treatment with

- precoating dynamic membrane bio-reactor. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2005, **25** (2): 249-253
- [11] Qiu Xianfeng (邱宪锋), Zhang Jian (张建), Gao Baoyu (高宝玉). The treatment of domestic wastewater by internally circulating dynamic membrane bio-reactor. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2007, **27** (2): 165-168
- [12] Fan B, Huang X. Characteristics of a self-forming dynamic membrane coupled with a bioreactor for municipal wastewater treatment. *Environ. Sci. Tech.*, 2002, **36** (23): 5245-525
- [13] Fan Bin, Huang Xia, Wen Xianghua, Yu Yan. A submerged dynamic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2002, **23** (6): 51-56
- [14] Seo G T, Moon B H. Filtration characteristics of immersed coarse pore filters in an activated sludge system for domestic wastewater reclamation. *Water Science and Technology*, 2007, **55**: 1-2, 51-58
- [15] Chinese NEPA. *Water and Wastewater Monitoring Methods*. 4th. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing House, 2002