

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.01.015

## 响应曲面法优化Anammox-MBR工艺及膜表征

董 堃<sup>1,2</sup>, 魏学睿<sup>1</sup>, 徐沪峰<sup>1</sup>, 张艺鸣<sup>1</sup>, 焦域成<sup>1</sup>, 李海翔<sup>1,2</sup>

(1. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 针对膜生物反应器(MBR)的厌氧氨氧化(Anammox)工艺常面临反应参数难以调控、污泥菌种难以富集等问题,基于Box-Behnken响应曲面法对Anammox-MBR影响因素进行了研究,并模拟得到总氮去除率的二次回归方程。结果表明:在最佳总氮去除条件(温度为36℃、HRT为10.01 h、无机碳源浓度为0.90 mg/L)下,响应曲面优化后的实测总氮去除率(88.98%)与响应曲面拟合所得模型的预测值(89.29%)基本吻合,该模型可用于优化Anammox-MBR对总氮的去除效能。经响应曲面优化后,PVDF中空纤维膜的热力学稳定性下降,活化能降低;膜丝表面官能团发生了变化,增加了醛羰基、羧酸羰基、酯羰基和酮羰基等基团;中空纤维膜表面在调控优化过程中附着污泥、微生物等物质而导致粗糙度增加,总体上有向膜污染发展的趋势。

**关键词:** 膜生物反应器; 厌氧氨氧化; Box-Behnken响应曲面法; 参数优化

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0095-09

## Optimization of Anammox-MBR Process by Response Surface Methodology and Membrane Characterization

DONG Kun<sup>1,2</sup>, WEI Xue-rui<sup>1</sup>, XU Lu-feng<sup>1</sup>, ZHANG Yi-ming<sup>1</sup>, JIAO Yu-cheng<sup>1</sup>,  
LI Hai-xiang<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Anammox in the membrane bioreactor (MBR) often faces problems such as difficulty in regulating reaction parameters and enrichment of functional species. Influence factors of Anammox-MBR were explored by using Box-Behnken response surface methodology, and a quadratic regression equation for predicting total nitrogen removal efficiency was obtained. Under the optimal conditions of total nitrogen removal (temperature of 36 °C, HRT of 10.01 h and inorganic carbon source concentration of 0.90 mg/L), the measured total nitrogen removal efficiency (88.98%) after response surface optimization was basically consistent with the predicted value (89.29%) simulated by the model fitted by response surface methodology, indicating that the model could be used to optimize the removal efficiency of total nitrogen by the Anammox-MBR. After the optimization by response surface methodology, both the thermodynamic stability and activation energy of the PVDF hollow fiber membrane decreased. The functional groups on the surface of the membrane changed, in which aldehyde carbonyl group, carboxylic

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878197、51768012); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2021KY0265)  
通信作者: 李海翔 E-mail: lihaixiang0627@163.com

acid carbonyl group, ester carbonyl group and the ketone carbonyl group appeared. The attachment of sludge, microorganisms and other substances on the surface of the PVDF membrane in the process of adjustment and optimization led to the increase of roughness and an overall profile towards membrane fouling.

**Key words:** membrane bioreactor; Anammox; Box-Behnken response surface methodology; parameter optimization

膜生物反应器(MBR)是一种高效分离技术与传统活性污泥生物处理有机结合的新型高效污水处理工艺,具有出水水质好、系统紧凑、对污染物降解效率高等特点。目前MBR工艺多采用中空纤维膜、复合膜、平板膜等,其中运用较为广泛的是中空纤维膜。

基于MBR的脱氮工艺也在不断更新,包括厌氧氨氧化(Anammox)、短程反硝化、同步硝化反硝化、好氧反硝化等。其中,Anammox工艺能在厌氧环境下通过厌氧氨氧化菌的作用,实现 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 的氧化还原反应,生成 $\text{N}_2$ ,实现氮素的去除<sup>[1-3]</sup>,具有自养脱氮、无需氧和外加碳源、比传统脱氮工艺节省60%曝气量、污泥产率低等特点<sup>[4-5]</sup>。MBR工艺在启动Anammox工艺方面具有一定的优势,相比于SBR工艺,其启动时间更短,且可以获得更高的氮素去除效率<sup>[6]</sup>,并且Anammox-MBR可使缓慢生长的厌氧氨氧化菌快速富集并保留完整的生物质,实现更均匀的底物和生物量分布<sup>[7-9]</sup>,从而使得厌氧活性污泥的活性得以维持,巧妙地解决了Anammox工艺中厌氧活性污泥活性下降的问题<sup>[10]</sup>。

尽管现阶段已有许多Anammox的中试、示范工程和应用工程,并且Anammox能够应用于城市污水处理厂污泥水以及与此类似的含有高浓度氨氮工业废水的处理,然而由于城镇污水中 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度较低、温度变化较大,使得短程硝化过程难以实现,限制了其在城镇污水处理中的规模化应用,并且厌氧氨氧化菌种存在培养时间较长、对环境要求较为苛刻,以及废水中含有抑制厌氧氨氧化菌的物质,需要逐一找到解决途径<sup>[11]</sup>。

响应曲面法(RSM)通过利用合理的设计方法进行实验并得到一定数据,以数学多项式作为基函数来拟合因素与响应值之间的函数关系,通过对回归方程采用常规数学优化方法进行求解,优化工艺参数以获得特定的目标函数<sup>[12-13]</sup>。为构造Anammox-

MBR工艺影响因素响应曲面模型,首先将体系响应(总氮去除率)作为多个因素(温度<sup>[14]</sup>、无机碳源浓度<sup>[15-16]</sup>和水力停留时间HRT<sup>[17]</sup>)的函数,运用合理的实验方法和图形技术将体系函数关系表达出来,探究温度、HRT及无机碳源浓度对Anammox-MBR工艺的影响。

此外,针对MBR中厌氧氨氧化菌培养条件苛刻、膜污染等问题<sup>[18]</sup>,以PVDF中空纤维膜为反应器内生物膜载体,采用响应曲面法优化Anammox-MBR工艺参数,并对优化前后PVDF中空纤维膜进行表征(热重分析、傅里叶红外光谱及原子力显微镜),研究适合Anammox工艺的运行参数及中空纤维膜的表面形态特征。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水

实验用水的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 分别以 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NaNO}_2$ 配制,浓度分别为80.40 mg/L和106.13 mg/L;此外,还包括0.1 g/L的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 g/L的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、0.1 g/L的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 g/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、1 mL/L微量元素液。

微量元素成分包括0.43 g/L的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.99 g/L的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L的EDTA、0.25 g/L的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.19 g/L的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.24 g/L的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.21 g/L的 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、0.014 g/L的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 。

MBR反应器中接种500 mL具有Anammox活性的污泥,MLSS为2 300 mg/L。无机碳源为 $\text{NaHCO}_3$ ,其浓度通过multi N/C 3100 TOC测定仪测定。

### 1.2 中空纤维膜及Anammox-MBR系统启动

中空纤维膜采用带内衬的PVDF材质,过滤精度为0.1  $\mu\text{m}$ ,膜丝的内外径分别为1.2、2.2  $\mu\text{m}$ ,有效膜面积为0.06  $\text{m}^2$ 。PVDF中空纤维膜在生产、制作和运输过程中不可避免地会被异物污染,并且中空纤维膜在储存过程中会浸泡甘油等保湿物质。

为了防止膜因长时间暴露在空气中变脆,需要对 PVDF 中空纤维膜进行预处理,即将中空纤维膜浸没于 50% 的无水乙醇溶液中并静置 5~6 h,自浸没之后取出膜组件使用去离子水冲洗干净并使用适量去离子水浸泡 4 h,置于一定温度(热处理温度)的真空干燥箱中热处理 5 h 即可。

Anammox-MBR 启动前期,通过在 60 d 内逐渐提高进水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$  浓度和降低 HRT,使对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$  和 TN 的去除率分别达到 96.22%、99.91% 和 81.66%,总氮去除负荷(NRR)达到 0.33  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。待成功启动系统之后<sup>[19]</sup>,响应曲面优化在单因素实验的基础上进行,以确保实验的可靠性。

反应器示意及 PVDF 中空纤维膜组件见图 1。

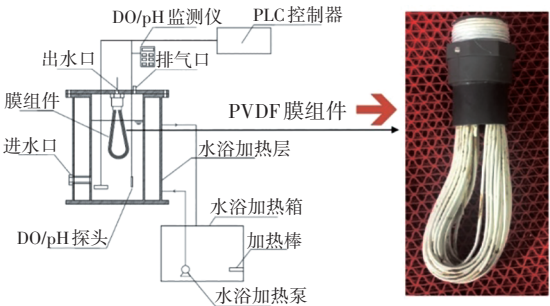


图 1 MBR 反应器及 PVDF 中空膜组件

Fig.1 MBR reactor and PVDF hollow membrane module

1.3 分析项目及方法

总氮去除率是表征 MBR 中厌氧氨氧化菌种处理能力的重要参数,采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN 浓度,并计算总氮去除率;采用 VEECO 原子力显微镜对响应曲面优化前后中空纤维膜表面特征进行测定,获得 PVDF 膜表面粗糙度、孔径分布等参数,有助于分析优化前后中空纤维膜表面特征行为之间的关系。

在测试热重和红外光谱性能之前,需对膜材料进行预处理,具体操作如下:取出中空纤维膜组件,在膜组件中部裁剪出一条长约 5 cm 的膜丝,存放于离心管中,对装有膜丝的离心管进行冷冻干燥 24 h,并对其进行脱水处理,在无菌条件下将其裁剪成约 1 mm×1 mm 的正方形块状,研磨并过筛,取部分样品放入热重坩埚待用;剩余样品加入玛瑙研钵中与 KBr 混合,在红外烤灯下充分研磨并混合均匀,通过红外压片制成待测红外样品。

本实验采用梅特勒-托利多 TGA2 热重分析仪

进行热重分析;采用 THERMOIR 红外光谱仪分析响应曲面优化前后 PVDF 中空纤维膜表面官能团的差异,判断优化前后 PVDF 膜表面化学结构和官能团的组成。

1.4 响应曲面设计

根据 Box-Behnken 设计原理,以总氮去除率为响应值 Y,利用 Design Expert 软件(Version 8.0.6)设计 3 因素 3 水平的响应曲面实验(见表 1),选取 MBR 反应器内温度(A)、无机碳源浓度(B)和 HRT(C)3 个影响因素,在前期单因素实验基础上每个因素选取 3 个水平,以期获得最佳反应条件。

表 1 响应曲面实验因素和水平

Tab.1 Factors and levels of response surface analysis

因 素	编码水平		
	-1	0	1
A/℃	30	33	36
B/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.5	1.0	1.5
C/h	8	10	12

在每组实验结束后需对反应器进行反冲洗,这样有助于延长中空纤维膜的使用寿命。每个实验组的起始膜通量为 20  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,污泥浓度 MLSS 控制在 2 300 mg/L,每组实验中反应器运行时间是指其在改变实验条件后达到稳定运行时的时间,每组实验稳定运行且数据稳定记录的时间为 7 d。

2 结果与讨论

2.1 回归模型及方差分析

响应曲面优化表面改性条件实验方案及结果见表 2,共 17 个实验点,前面 12 个点为析因点,自变量取值在 A、B、C 所构成的三维顶点;后面 5 个为零点,为区域的中心点,用以估计实验误差。

利用 Design Expert 软件对表 2 中实验数据进行多元回归拟合,得到总氮去除率对 A、B、C 的二次多项回归模型为:

$$\begin{aligned} \text{总氮去除率} = & 80.30 + 9.38A - 1.91B + 2.28C - \\ & 4.06AB - 2.92AC - 3.97BC - \\ & 0.97A^2 - 15.32B^2 - 11.34C^2 \end{aligned} \quad (1)$$

模型方差分析结果见表 3,模型系数显著性检验见表 4。由表 3 可知,模型的 F 值为 56.27,表明该模型是显著的;模型的校正决定系数  $R^2=0.9864$  ( $P<0.0001$ ),说明模型能够解释 98.64% 的响应值变化;失拟项的 P 值为 0.1376 ( $P>0.05$ ),模型的变

异系数 CV 为 3.35%, 模型测量的信噪比指标 Adeq Precision 为 17.930, 表明失拟项不显著, 模型拟合度和可信度较好, 实验误差小, 模型可以在一定实验范围内用于指标的检测, 可用来分析和预测 Anammox-MBR 调控过程中总氮去除率的变化。从表 4 可知, 温度(A)影响极显著, 无机碳源浓度(B)和 HRT(C)影响显著, 排序为  $A > C > B$ ; 二次项  $A^2$  不显著,  $B^2$  和  $C^2$  极显著; 交互项 AB 和 BC 极显著, AC 显著。

表2 响应曲面优化实验方案及结果

Tab.2 RSM experimental design and results

实验序号	A/°C	B/(mg·L <sup>-1</sup> )	C/h	总氮去除率/%
1	30	0.5	10	51.60
2	30	1.0	8	52.50
3	30	1.0	12	66.15
4	30	1.5	10	56.25
5	33	0.5	8	51.10
6	33	0.5	12	60.35
7	33	1.5	8	54.87
8	33	1.5	12	48.25
9	36	0.5	10	79.90
10	36	1.0	8	75.67
11	36	1.0	12	77.64
12	36	1.5	10	68.32
13	33	1.0	10	80.72
14	33	1.0	10	80.52
15	33	1.0	10	79.85
16	33	1.0	10	82.42
17	33	1.0	10	78.01

表3 回归模型方差分析结果

Tab.3 Variance results of regression model

来源	平方和	DF	均方	F值	P值	显著性
模型	2 573.98	9	286.00	56.27	<0.000 1	极显著
A	703.69	1	703.69	138.45	<0.000 1	**
B	29.11	1	29.11	5.73	0.047 9	*
C	41.63	1	41.63	8.19	0.024 3	*
AB	65.85	1	65.85	12.96	0.008 7	**
AC	34.11	1	34.11	6.71	0.035 9	*
BC	62.96	1	62.96	12.39	0.009 7	**
A <sup>2</sup>	3.96	1	3.96	0.78	0.406 8	
B <sup>2</sup>	987.83	1	987.83	194.35	<0.000 1	**
C <sup>2</sup>	541.88	1	541.88	106.61	<0.000 1	**
残差	35.58	7	5.08			
失拟项	25.41	3	8.47	3.33	0.137 6	不显著
纯误差	10.17	4	2.54			
总误差	2 609.56	16				

注: 0.01<P<0.05, 差异显著, 用\*表示; P<0.01, 差异极显著, 用\*\*表示。R<sup>2</sup>=0.986 4、R<sub>adj</sub><sup>2</sup>=0.968 8、CV=3.35%、Adeq Precision=17.930。

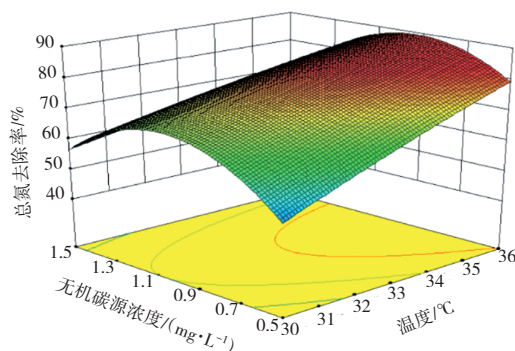
表4 回归方程系数的显著性检验

Tab.4 Significance test of regression equation coefficients

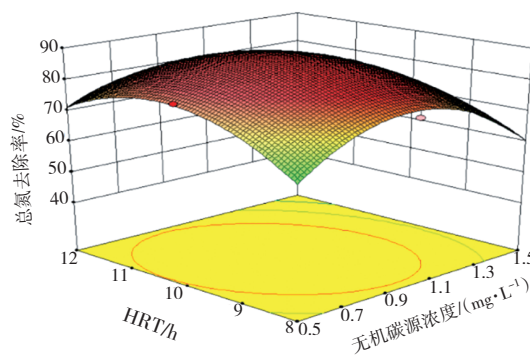
因素	相关系数	DF	标准差	95%CI 下限	95%CI 上限	VIF
截距	80.30	1	1.01	77.92	82.69	
A	9.38	1	0.80	7.49	11.26	1.00
B	-1.91	1	0.80	-3.79	-0.023	1.00
C	2.28	1	0.80	0.40	4.17	1.00
AB	-4.06	1	1.13	-6.72	-1.39	1.00
AC	-2.92	1	1.13	-5.59	-0.25	1.00
BC	-3.97	1	1.13	-6.63	-1.30	1.00
A <sup>2</sup>	-0.97	1	1.10	-3.57	1.63	1.01
B <sup>2</sup>	-15.32	1	1.10	-17.92	-12.72	1.01
C <sup>2</sup>	-11.34	1	1.10	13.94	-8.75	1.01

## 2.2 响应曲面最优条件确定及验证

温度、无机碳源浓度、HRT对总氮去除率的影响如图2所示。由图2(a)可以看出, 在HRT为10.01 h的条件下, 当温度不变时, 系统对总氮的去除率随着无机碳源浓度的增加而呈先增大后减小的趋势; 当无机碳源浓度不变时, 总氮去除率随着温度的升高而缓慢增大。

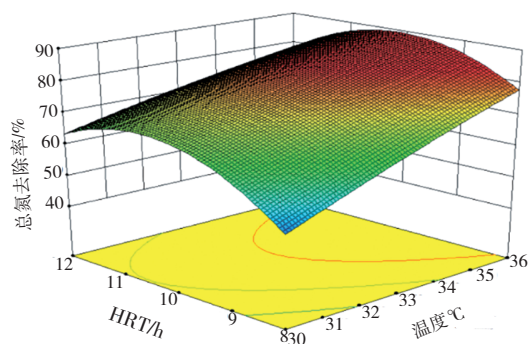


a. 无机碳源浓度和温度对总氮去除率影响的响应曲面



b. HRT和无机碳源浓度对总氮去除率影响的响应曲面





c. HRT 和温度对总氮去除率影响的响应曲面

图2 温度、无机碳源浓度、HRT对总氮去除率影响的响应曲面

Fig.2 Response surface graph of temperature, IC concentration and HRT on TN removal rate

由图2(b)可知,在反应器内温度为36℃条件下,当无机碳源浓度不变时,总氮去除率随HRT的增加先增大后减小;当HRT不变时,总氮去除率随无机碳源浓度的增加先增大后减小。由图2(c)可知,在反应器内无机碳源浓度为0.90 mg/L条件下,当温度不变时,总氮去除率随HRT的增加先增大后减小;当HRT不变时,总氮去除率随温度的升高而缓慢增大。

通过 Design Expert 软件分析得到最佳条件如下:温度为36℃,HRT为10.01 h,无机碳源浓度为0.90 mg/L,此时模型预测的总氮去除率为89.29%。在该二次回归模型确定的实验条件下进行3次重复实验进行验证,所获得的总氮去除率平均为88.98%,与模型理论预测值基本吻合,因此可以认为通过该响应曲面优化获得的最佳条件可靠性较高,具有实际参考价值。

### 2.3 响应曲面优化前后中空纤维膜的表征

通过响应曲面优化研究,筛选出了模型在总氮去除率为89.29%时的最佳反应条件。在优化过程中发现,Anammox-MBR系统虽然在响应曲面优化时有着显著去除总氮的优势,但是Anammox-MBR系统不可避免地会出现膜污染。相关研究表明<sup>[20]</sup>,Anammox-MBR系统的膜污染主要是由于厌氧氨氧化反应过程中附膜污染所致。基于此,对响应曲面优化前后的膜通量变化、热分析变化、官能团种类差异及膜表面形貌特征变化进行了分析。

#### 2.3.1 优化前后膜通量变化

膜通量的计算结果如图3所示。其中第1天和

第121天分别代表响应曲面优化前后的数据,中间119 d的数据代表了17个不同响应曲面优化条件下系统稳定运行后1周的数据,其顺序按照表2进行测试。

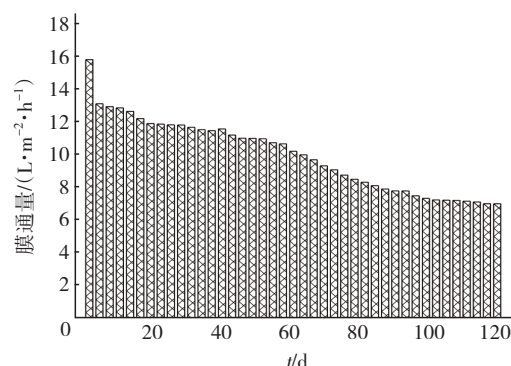


图3 响应曲面优化阶段系统膜通量的变化

Fig.3 Changes of membrane flux during response surface optimization

由图3可以看出,在整个响应曲面优化反应器的过程中,即每组实验运行之后,膜通量总体上呈降低的趋势,从响应曲面优化前的15.815 L/(m²·h)降低到优化后的7.123 L/(m²·h)。可见,参数优化虽然提高了Anammox-MBR去除氮素的运行效率,但对膜污染无改善效果,反而使膜通量降低。

#### 2.3.2 优化前后中空纤维膜热重分析

热重分析结果如图4所示。热重分析的升温速率为10℃/min,气氛为高纯氮气。

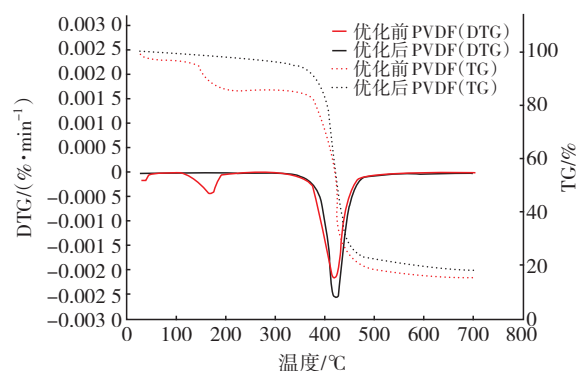


图4 响应曲面优化前后PVDF热重曲线

Fig.4 Thermogravimetric curve of PVDF before and after response surface optimization

响应曲面优化前PVDF样品的整个失重过程可以分为两个阶段:第1阶段为室温至165℃,此阶段失去样品总量的10.8%,损失的是样品中的水分或者残留的挥发性物质,这一点可以从红外光谱中

3 363.41  $\text{cm}^{-1}$ 处出现—OH的伸缩振动峰得到证明。温度为350~400  $^{\circ}\text{C}$ 是失重的第2个阶段,这个阶段是样品失重的主要阶段,此阶段失去样品总量的70.4%,可能是PVDF中的C—F键断裂所致,在这个阶段TG曲线有1个明显的台阶,并且能够对应DTG的峰值。响应曲面优化以后的PVDF样品只有1个台阶,在400~450  $^{\circ}\text{C}$ 之间,失去了样品总量的81.45%。两个样品在400~450  $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重是由于PVDF的脱氟化氢反应,导致双键重排及氧化反应的发生,样品质量下降<sup>[21]</sup>。

综上,响应曲面优化的PVDF样品都有一定的热稳定性,在340  $^{\circ}\text{C}$ 以下不易分解。但响应曲面优化前PVDF样品的分解温度明显高于优化后,说明优化后PVDF样品的热力学稳定性有所下降。当温度继续升高到500  $^{\circ}\text{C}$ 后,样品已经完全降解,意味着500  $^{\circ}\text{C}$ 时反应已基本结束,污染前后样品的残余组分分别为15.58%、18.53%。

利用DTG曲线峰顶处的反应速率 $(\text{d}\alpha/\text{d}t)_{\text{max}}$ 以及相对应的 $(1-\alpha)_p$ 和温度 $T_p$ 值,求取反应动力学参数的方法叫作最大速率法。显然,在DTG曲线的峰顶处反应速率最大,并且有:

$$\frac{\text{d}^2\alpha}{\text{d}t^2} \Big|_{t=T_p} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \times (1-\alpha)^n \quad (3)$$

对式(3)两边取自然对数,并在 $T=T_p$ 处对温度 $T$ 求导数,整理得到:

$$\frac{E}{n} = R \times T_p(1-\alpha)_p \times \left(\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t}\right)_{\text{max}} \quad (4)$$

式中: $\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t}$ 为反应速率;下角标 $p$ 表示在DTG曲线峰顶处所取的数; $A$ 为频率因子; $E$ 为反应活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$ 为摩尔气体常数,  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$ 为反应时的绝对温度,  $\text{K}$ ;  $n$ 为反应级数。

经计算得到,响应曲面优化前后PVDF样品活化能 $E$ 分别为215.92、122.09  $\text{kJ/mol}$ ,优化后活化能有所下降。

### 2.3.3 优化前后膜丝表面红外分析

响应曲面优化前后红外分析结果如图5所示。可以看出,优化前样品在3 363.41  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽峰是—OH类不同结构的伸缩振动峰,这可能是样品中含有水分造成的;优化前后样品均在2 923.38

$\text{cm}^{-1}$ 处出现—CH<sub>2</sub>的对称伸缩振动吸收峰;响应曲面优化前样品在1 654.07  $\text{cm}^{-1}$ 处微弱的吸收峰为C=C伸缩振动峰,响应曲面优化以后峰强有所减弱,这可能是高分子端基的C=C自由基自由移动造成的。同时从图5还可以看出,两样品在1 401.56  $\text{cm}^{-1}$ 和875.57  $\text{cm}^{-1}$ 处均属于—CH<sub>2</sub>的变角振动吸收峰,在840.08  $\text{cm}^{-1}$ 处是—CF<sub>2</sub>的非对称伸缩振动吸收峰,在1 273.72  $\text{cm}^{-1}$ 附近属于C—C的反对称伸缩振动峰,在1 172.72  $\text{cm}^{-1}$ 附近归属于—CF<sub>2</sub>伸缩振动峰,在1 071.76  $\text{cm}^{-1}$ 处归属于C—F的特征吸收峰,在1 000  $\text{cm}^{-1}$ 以下的伸缩振动频率是长链碳氢化合物的吸收峰,在508  $\text{cm}^{-1}$ 附近归属于—CF<sub>2</sub>弯曲振动和摇摆振动频率。

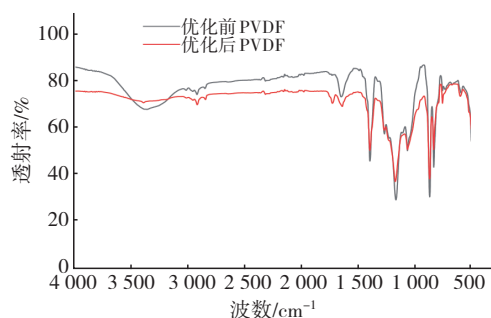


图5 响应曲面优化前后PVDF红外分析结果

Fig.5 Infrared analysis results before and after response surface optimization

对比发现,响应曲面优化后样品官能团种类会有一定差异,主要表现为优化后样品在1 731.3  $\text{cm}^{-1}$ 处出现醛羰基、羧酸羰基、酯羰基和酮羰基C=O伸缩振动。其中出现C=O伸缩振动的原因是响应曲面优化后产生了诱导效应,导致成键电子密度向键几何中心靠近,加上键力常数增加,也增大了C=O的中间电子密度,从而出现了C=O伸缩振动。同时还可以看出,其他官能团的吸收峰有所减弱。进一步证实,响应曲面优化后样品官能团结构发生了一定变化。

由于进行热重和红外光谱性能分析的膜材料未进行清洗,因此需要证明醛羰基、羧酸羰基、酯羰基和酮羰基等官能团的增加不是源于膜表面附着的微生物,故保持图5两条曲线横坐标不变,纵向置于不同高度得到图6。可以看出,两条曲线在2 920、2 850  $\text{cm}^{-1}$ 处分别归属于烃基中C—H键反对称伸缩振动与对称伸缩振动峰,在响应曲面优化前的PVDF膜中,763、840、875  $\text{cm}^{-1}$ 为膜中C—H键摇摆

振动与 C—F 键拉伸振动,  $1\,172$ 、 $1\,401$ 、 $1\,071\text{ cm}^{-1}$  处吸收带的存在可能是由于 C—C 弯曲引起的。在响应曲面优化后的 PVDF 膜中,  $763$ 、 $840$ 、 $876\text{ cm}^{-1}$  为膜中 C—H 键摇摆振动与 C—F 键拉伸振动,  $1\,178$ 、 $1\,402$ 、 $1\,071\text{ cm}^{-1}$  处吸收带的存在可能是由于 C—C 弯曲引起的。 $1\,644\text{ cm}^{-1}$  为 H—O—H 变角振动,  $1\,731\text{ cm}^{-1}$  为羰基 C=O 键伸缩振动峰, 在响应曲面优化后的 PVDF 膜中  $1\,654\text{ cm}^{-1}$  附近处也出现了羰基 C=O 键伸缩振动峰<sup>[22-23]</sup>。这说明 PVDF 膜经过响应曲面优化后无新的羰基峰出现, 从而证明了醛羰基、羧酸羰基、酯羰基或酮羰基含量的增加不是来源于 PVDF 膜表面的微生物。

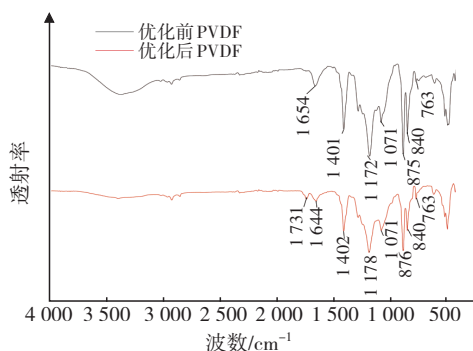


图 6 响应曲面优化前后红外分析对比

Fig.6 Comparison of infrared analysis before and after response surface optimization

### 2.3.4 优化前后中空纤维膜原子力显微镜分析

进一步利用原子力显微镜 (AFM) 观察 PVDF 中空纤维膜表面形貌特征的变化<sup>[24]</sup>。在 AFM 中扫描一次一般可以得到高度图、相图两种不同类型的数据。其中, 高度图反映了材料表面的形貌特征, 可以直接利用该图像来评价材料表面的粗糙度。响应曲面优化前后 PVDF 中空纤维膜的表面粗糙度变化如图 7 所示。

从表面形貌可以看出, 图 7(a) 表面层次感更强, 部分区域有剧烈起伏, 膜丝表面相对较为光滑。图 7(b) 表面则多为小块状突起, 表面粗糙感更强。响应曲面优化前 PVDF 表面较为光滑, 粗糙度接近于零,  $RMS(R_q)$  粗糙度为  $30.6\text{ nm}$ , 平均粗糙度 ( $R_a$ ) 为  $24.9\text{ nm}$ ; 响应曲面优化后, PVDF 中空纤维膜的粗糙度增大,  $RMS(R_q)$  粗糙度提高到了  $77.9\text{ nm}$ , 平均粗糙度 ( $R_a$ ) 提高到了  $57.1\text{ nm}$ 。对比发现, 优化后的 PVDF 中空纤维膜粗糙度确实增加, 膜表面存在微生物之间附着产生的相互作用或机械作用, 从而

使得过滤性能下降, 导致膜面出现吸附、沉积和污染的现象。

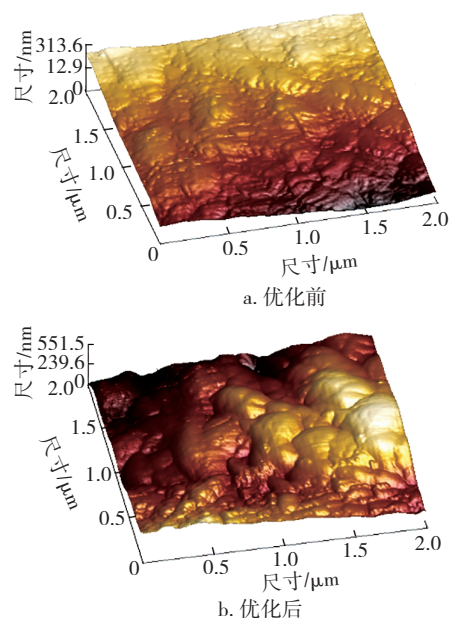


图 7 响应曲面优化前后 PVDF 中空纤维膜的三维 AFM 表面形貌

Fig.7 Three-dimensional AFM surface topography of PVDF hollow fiber membrane before and after response surface optimization

## 3 结论

① 在前期 Anammox-MBR 启动和单因素实验的基础上, 通过响应曲面法建立了总氮去除率变化与温度、无机碳源浓度、HRT 的二次多项回归模型, 经检验该模型合理可靠。

② 根据模型优化和实验进行的可行性, 得到 Anammox-MBR 中总氮去除率最高时的响应曲面条件, 即温度为  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、无机碳源浓度为  $0.90\text{ mg/L}$ 、HRT 为  $10.01\text{ h}$ 。

③ 响应曲面优化后 PVDF 中空纤维膜的热力学稳定性下降, 活化能降低; 膜丝表面官能团发生了变化, 增加了醛羰基、羧酸羰基、酯羰基和酮羰基等基团。

④ 由于在调控优化过程中 PVDF 表面附着污泥、微生物等物质, 导致优化后 PVDF 粗糙度增加 ( $R_q$  由  $30.6\text{ nm}$  增加到  $77.9\text{ nm}$ )。

⑤ 响应曲面优化后的 PVDF 中空纤维膜稳定性较差, 膜表面粗糙, 受到了一定的膜污染, 需要制定相应的膜清洗方案, 去除膜表面的污垢, 实现 Anammox-MBR 的长期稳定运行。



## 参考文献:

- [1] NAUFAL M, WU J H. Stability of microbial functionality in anammox sludge adaptation to various salt concentrations and different salt-adding steps [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264:114713.
- [2] LI J W, PENG Y Z, ZHANG L, *et al.* Enhanced nitrogen removal assisted by mainstream partial-anammox from real sewage in a continuous flow A<sup>2</sup>O reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400:125893.
- [3] 田夏迪, 茹临锋, 吕心涛, 等. 短程反硝化工艺的研究进展与展望 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(2):7-15.  
TIAN Xiadi, RU Linfeng, LÜ Xintao, *et al.* Research progresses and prospect of partial denitrification process [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(2): 7-15 (in Chinese).
- [4] JIANG C K, TANG X, TAN H, *et al.* Effect of scrubbing by NaClO backwashing on membrane fouling in anammox MBR [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670:149-157.
- [5] LIU W R, SONG J J, WANG J F, *et al.* Comparing nitrite-limited and ammonium-limited anammox processes treating low-strength wastewater: functional and population heterogeneity [J]. *Chemosphere*, 2020, 258(8):127290.
- [6] WANG T, ZHANG H M, GAO D W, *et al.* Comparison between MBR and SBR on Anammox start-up process from the conventional activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 78-82.
- [7] 王朝朝, 赵丹, 闫立娜, 等. MBR厌氧氨氧化的快速启动及膜污染行为特性 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(17):7-13.  
WANG Zhaozhao, ZHAO Dan, YAN Lina, *et al.* Rapid start-up of Anammox in a membrane bioreactor and characteristics of membrane fouling behaviors [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(17): 7-13 (in Chinese).
- [8] 张凯, 张志华, 王朝朝, 等. ANAMMOX富集与优化曝比对MBR-SNAD工艺的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6):2370-2377.  
ZHANG Kai, ZHANG Zhihua, WANG Zhaozhao, *et al.* Effect of ANAMMOX enrichment and optimization of non-aeration/aeration ratio in MBR-SNAD process [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(6):2370-2377 (in Chinese).
- [9] SUN S H, SONG Y, YANG X J, *et al.* Strategies for improving nitrogen removal under high sludge loading rate in an anammox membrane bioreactor operated at 25 °C [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 183: 106-114.
- [10] HUANG X W, MI W K, NIAN H, *et al.* Efficient transition from partial nitrification to partial nitritation/Anammox in a membrane bioreactor with activated sludge as the sole seed source [J]. *Chemosphere*, 2020, 253(6):126719.
- [11] 沈明玉, 吴莉娜, 李志, 等. 厌氧氨氧化在废水处理中的研究及应用进展 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(6): 16-21.  
SHEN Mingyu, WU Lina, LI Zhi, *et al.* Research and application progress of anaerobic ammonium oxidation in wastewater treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(6): 16-21 (in Chinese).
- [12] 袁晓彤, 张利娟, 王暄, 等. 响应曲面法优化MBfR中PVDF/pDOPA改性膜的表面改性条件 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(2):20-23, 36.  
YUAN Xiaotong, ZHANG Lijuan, WANG Xuan, *et al.* Optimization of PVDF/pDOPA membrane surface modification by response surface methodology for MBfR [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(2): 20-23, 36 (in Chinese).
- [13] KHATOON H, RAI J. Optimization studies on biodegradation of atrazine by *Bacillus badius* ABP6 strain using response surface methodology [J]. *Biotechnology Reports*, 2020, 26:e00459.
- [14] MARIUSZ T, GRZEGORZ C, ALEKSANDRA Z B. Influence of temperature and pH on the anammox process: a review and meta-analysis [J]. *Chemosphere*, 2017, 182:203-214.
- [15] 谭发, 王敦球, 金樾, 等. 无机碳源对一体化厌氧氨氧化反应器脱氮性能的影响研究 [J]. *水处理技术*, 2016, 42(6):110-113, 123.  
TAN Fa, WANG Dunqiu, JIN Yue, *et al.* Inorganic carbon affects on nitrogen removal performance in a nitritation-Anammox reactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(6): 110-113, 123 (in Chinese).
- [16] SHU D T, YUE H, HE Y L, *et al.* Divergent assemblage patterns of abundant and rare microbial sub-communities in response to inorganic carbon stresses in a simultaneous anammox and denitrification (SAD) system [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 257: 249-259.
- [17] 李亚峰, 于耀滢, 杨嗣靖, 等. HRT、DO和有机物对厌



- 氧氨氧化脱氮性能的影响研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(8):27-31.
- LI Yafeng, YU Yaofu, YANG Sijing, *et al.* The impact of HRT, DO and organic matter on the nitrogen removal performance of ANAMMOX [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8):27-31 (in Chinese).
- [18] NIU Z, ZHANG Z T, LIU S T, *et al.* Discrepant membrane fouling of partial nitrification and anammox membrane bioreactor operated at the same nitrogen loading rate [J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 729-736.
- [19] 董堃,苑宇杭,陈宇超,等. 膜生物反应器中厌氧氨氧化的启动研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(5):87-91.
- DONG Kun, YUAN Yuhang, CHEN Yuchao, *et al.* Study on start-up of anaerobic ammonia oxidation in a membrane bioreactor [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(5): 87-91(in Chinese).
- [20] JIANG T, ZHANG H M, QIANG H, *et al.* Start-up of the anammox process and membrane fouling analysis in a novel rotating membrane bioreactor [J]. Desalination, 2013, 311:46-53.
- [21] 李东翰,廖明义. 氟橡胶在碱性环境中脱氟化氢反应机理及其结构[J]. 材料导报, 2018, 32(10):1730-1736.
- LI Donghan, LIAO Mingyi. Dehydrofluorination mechanisms and structures of fluproelastomers in alkaline environments [J]. Materials Review, 2018, 32(10):1730-1736 (in Chinese).
- [22] SINGH N, MADHAV H, YADAV S, *et al.* Impact of vanadium-, sulfur-, and dysprosium-doped zinc oxide nanoparticles on various properties of PVDF/functionalized-PMMA blend nanocomposites: structural, optical, and morphological studies [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(9):47116.
- [23] IDERIS N, AHMAD A L, OOI B S, *et al.* Correlation study of PVDF membrane morphology with protein adsorption: quantitative analysis by FTIR/ATR technique [J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2018, 358(1):012054.
- [24] 唐春燕,任文杰,蒋芳婷,等. 原子力显微镜在膜污染及清洗研究中的应用[J]. 水处理技术, 2019, 45(10): 7-11, 35.
- TANG Chunyan, REN Wenjie, JIANG Fangting, *et al.* Application of atomic force microscopy in membrane fouling and cleaning [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(10): 7-11, 35 (in Chinese).

作者简介:董堃(1995- ),男,广西柳州人,硕士,助理实验师,主要研究方向为水处理技术。

E-mail:xiaodk1019@163.com

收稿日期:2020-09-22

修回日期:2021-01-28

(编辑:任莹莹)

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次