

# MBR 厌氧氨氧化的快速启动及膜污染行为特性

王朝朝<sup>1,2</sup>, 赵丹<sup>1,2</sup>, 闫立娜<sup>3</sup>, 冀颖<sup>1,2</sup>, 陈伯俭<sup>1,2</sup>,  
高鹏<sup>1,2</sup>, 张欢<sup>1,2</sup>, 李思敏<sup>1,2</sup>

(1. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复工程技术研究中心, 河北 邯郸 056038; 3. 河北工程大学 研究生部, 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 采用膜生物反应器(MBR)富集培养厌氧氨氧化菌,运行167 d以后,进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度分别由100、132 mg/L逐步提高至150、198 mg/L,成功启动了厌氧氨氧化工艺。系统稳定运行阶段,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率分别达到87.51%和81.98%,总氮去除负荷和容积负荷分别达到0.31、0.41  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 均稳定在理论值1.32和0.26左右,符合厌氧氨氧化化学反应计量学规律。在21  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的恒通量运行条件下提高进水氮负荷,膜污染速率由32.3 Pa/h上升到61.7 Pa/h, SMP中多糖、蛋白质含量分别由44.2、22.5 mg/L增至54.3、27.0 mg/L, EPS中多糖、蛋白质含量分别由1.0、1.2 mg/g增至1.8、3.8 mg/g, SMP和EPS中多糖、蛋白质含量逐渐增多,使膜污染速率变快,膜污染加重。对膜表面污染物质的傅里叶变换红外光谱分析表明,膜污染的主要物质构成没有发生变化。

**关键词:** 膜生物反应器; 厌氧氨氧化; 快速启动; 膜污染

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)17-0007-07

## Rapid Start-up of Anammox in a Membrane Bioreactor and Characteristics of Membrane Fouling Behaviors

WANG Zhao-zhao<sup>1,2</sup>, ZHAO Dan<sup>1,2</sup>, YAN Li-na<sup>3</sup>, JI Ying<sup>1,2</sup>,  
Chen Bo-jian<sup>1,2</sup>, GAO Peng<sup>1,2</sup>, ZHANG Huan<sup>1,2</sup>, LI Si-min<sup>1,2</sup>

(1. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Hebei Engineering Research Centre for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, China; 3. Graduate School, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** A MBR was used to cultivate and enrich anammox bacteria. The Anammox process was successfully started-up after 167 days of operation by increasing the influent  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  concentration from 100 mg/L and 132 mg/L to 150 mg/L and 198 mg/L. The removal rates of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  reached 87.51% and 81.98% with the nitrogen removal loading and volume loading rate of 0.31  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  and 0.41  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  during the stable period. The ratios of  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  remained stable at the theoretical values of 1.32 and 0.26, which were

consistent with the anaerobic ammonium oxidation stoichiometry. The membrane fouling rate increased from 32.3 Pa/h to 61.7 Pa/h with the increase of the influent nitrogen loading at constant flux condition of 21 L/(m<sup>2</sup> · h). The polysaccharide and protein fractions of SMP increased from 44.2 mg/L and 22.5 mg/L to 54.3 mg/L and 27.0 mg/L, and those of EPS increased from 1.0 mg/g and 1.2 mg/g to 1.8 mg/g and 3.8 mg/g, respectively. The increase of polysaccharide and protein contents of SMP and EPS resulted in the increased membrane fouling rates, whereas the FT-IR analysis showed no change in the compositions of the major membrane foulants.

**Key words:** membrane bioreactor; Anammox; rapid start-up; membrane fouling

目前,厌氧氨氧化(Anammox)工艺因其低能耗、无需有机碳源、低污泥产量等特点而成为最具应用前景的新型污水生物脱氮技术<sup>[1]</sup>,但厌氧氨氧化菌是自养细菌,易流失且倍增时间较长(长达11 d),导致厌氧氨氧化工艺启动时间长,成为实际工程应用的瓶颈<sup>[2]</sup>。膜生物反应器(MBR)可实现完全的生物保留,适用于培养世代时间较长的厌氧氨氧化菌<sup>[3-5]</sup>。例如,阎刚等<sup>[4]</sup>接种絮状硝化污泥后利用完全混合式MBR和推流式厌氧折流板反应器(ABR)启动Anammox工艺,分别需要90和111 d,且MBR的总氮平均去除负荷明显高于ABR,MBR在快速启动方面具有更为显著的优势。然而,MBR不可避免地会出现膜污染现象,这是制约MBR应用的主要问题。Jiang等<sup>[6]</sup>发现膜污染行为主要是由厌氧氨氧化物附膜的生物污染所致;笔者前期研究UCT-MBR工艺时发现,溶解性微生物产物(SMP)浓度和胞外聚合物(EPS)比污泥浓度的增加是导致膜渗透性变差的一个重要原因<sup>[7]</sup>。鉴于此,笔者对膜生物反应器Anammox启动过程的脱氮性能、微生物代谢产物及膜污染行为变化进行了研究,在提高进水氨氮和亚硝态氮浓度的过程中,分析对各阶段脱氮效果的影响,同时从SMP、EPS组分含量变化解析膜污染行为机制,以期为膜生物反应器Anammox工艺的实际应用提供理论基础与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验进水及接种污泥

试验进水采用人工模拟配水,以NH<sub>4</sub>Cl、NaNO<sub>2</sub>为氮源,浓度按照1:1.32配制,起始浓度分别为100、132 mg/L,并采用NaHCO<sub>3</sub>调节进水pH值;其他组分包括:KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(27.2 mg/L),CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O(180 mg/L),MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O(300 mg/L),微量元素I(1 mL/L)、微量元素II(1 mL/L)。微量元素I的组分:5 000 mg/L的EDTA,5 000 mg/L的FeSO<sub>4</sub>;

微量元素II的组分:15 000 mg/L的EDTA,990 mg/L的MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O,430 mg/L的ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,250 mg/L的CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O,240 mg/L的CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O,220 mg/L的NaMoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O,210 mg/L的NaSeO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O,190 mg/L的NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O,14 mg/L的H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>。

试验接种污泥为某污水处理厂氧化沟厌氧段污泥和厌氧氨氧化絮状污泥共4.5 L,混合后的MLSS浓度为2 153 mg/L。

### 1.2 试验装置及运行方式

试验装置如图1所示,其中MBR反应池直径为34 cm、高为55 cm,总容积为50 L,有效容积为39 L,反应器由黑色保温避光纸包裹,起到避光保温的效果。试验进水由进水箱通过进水泵提升进入反应器内,采用搅拌器缓慢搅拌(转速为60 r/min)以保证泥水充分混匀,通过中空纤维膜组件经出水泵排入出水箱实现产水。中空纤维膜组件的材质为聚偏氟乙烯,膜孔径为0.03 μm,有效过滤面积为0.519 m<sup>2</sup>,膜通量为21 L/(m<sup>2</sup> · h),工作压力为-7 ~ -50 kPa。DO浓度控制在0.1 mg/L以下,进水pH值控制在7.4 ± 0.1左右,水浴循环作用使反应池内温度保持在29 ~ 33 ℃。

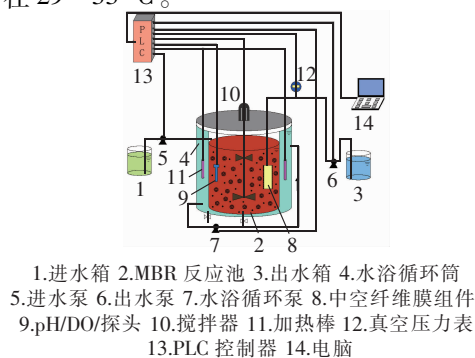


图1 MBR工艺流程

Fig.1 Flow chart of MBR process

试验采用间歇培养方式,水力停留时间(HRT)为 24 h,其中进水 5 min、反应 22.5 h、静沉 30 min、出水 55 min,换水率为 50%。试验共进行 167 d,分为 2 个步骤、4 个阶段,第 1 步为接种污泥的适应阶

段;第 2 步为提高进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度阶段(分别由 100、132 mg/L 逐步提高至 150、198 mg/L),按进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分为 4 个阶段,具体运行方式见表 1。

表 1 MBR 的运行条件

Tab. 1 Operational conditions of MBR

项 目	时间/d	HRT/h	MLSS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	NRR/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )	NLR/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )
第 I 阶段	适应期	1 ~ 23	2 153	100	132	0.06	0.24
	稳定期	24 ~ 92	2 871	100	132	0.20	0.25
第 II 阶段	93 ~ 112	24	3 642	110	145	0.22	0.28
第 III 阶段	113 ~ 130	24	3 819	120	158	0.24	0.30
第 IV 阶段	131 ~ 167	24	4 604	150	198	0.31	0.41

### 1.3 分析项目与方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ : 纳氏试剂分光光度法;  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ : (1-萘基)-乙二胺分光光度法;  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ : 紫外分光光度法; DO、pH 值: 德国 WTW Multi3630 多参数分析仪; MLSS: 标准重量法。

膜组件的化学清洗方法: 先用清水冲洗膜丝 2 次, 并将附着在膜丝上的活性污泥放回反应器, 以减少污泥流失; 然后将膜组件放在体积分数为 0.5% 的次氯酸钠溶液中浸泡 6 h 左右, 最后用清水反复冲洗干净后放回反应器。

EPS 与 SMP 的提取与测定: 取定量污泥混合液, 在 4 000 r/min 下离心 5 min, 上清液用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定多糖(苯酚-硫酸法)和蛋白质(考马斯亮蓝法)含量, 分别标记为  $\text{SMP}_e$  和  $\text{SMP}_p$ ; 然后加入蒸馏水至原体积, 采用热提取法提取 EPS, EPS 中的多糖和蛋白质组分分别标记为  $\text{EPS}_e$  和  $\text{EPS}_p$ 。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析: 刮取膜表面污染物质在 105  $^{\circ}\text{C}$  下烘干, 与 KBr 按照 1:100 的剂量进行压片, 然后采用傅里叶变换红外光谱仪进行透射扫描, 透射范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 利用 Origin 2017 进行数据处理。

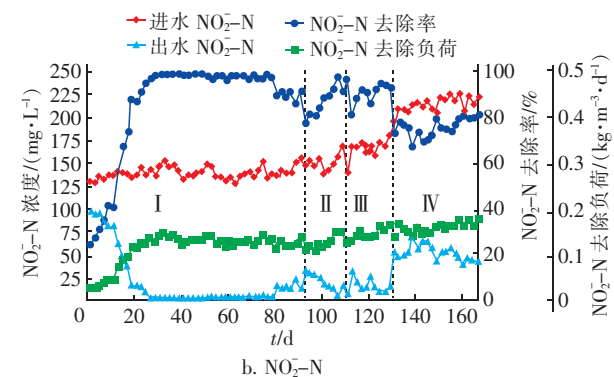
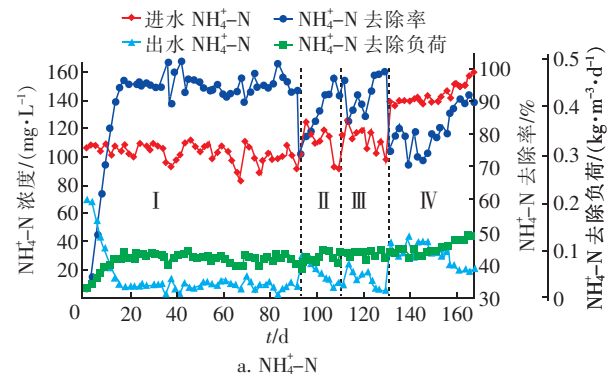
## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧氨氧化的启动

厌氧氨氧化启动期间氮素浓度的变化见图 2。

第 I 阶段: 进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分别为 100、132 mg/L, 在反应器运行初期,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  平均去除率为 34.23%、平均去除负荷为 0.04  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  平均去除率为 26.10%、平均去除负荷为 0.04  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 总氮平均去除率为 15.92%、

平均去除负荷(NRR)为 0.06  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、平均容积负荷(NLR)为 0.24  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 厌氧氨氧化菌体间存在群体感应机制, 当达到一定细胞密度后才会显现出活性<sup>[8]</sup>。种泥经过 23 d 对新环境的适应, 稳定运行期  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  平均去除率为 94%、平均去除负荷达到 0.09  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  平均去除率为 98%、平均去除负荷为 0.13  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 总氮平均去除率为 80%、平均去除负荷为 0.20  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、平均容积负荷为 0.25  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 由于此阶段正值夏季, 温度较高在 33  $^{\circ}\text{C}$  左右, 可使厌氧氨氧化污泥更快速地富集。



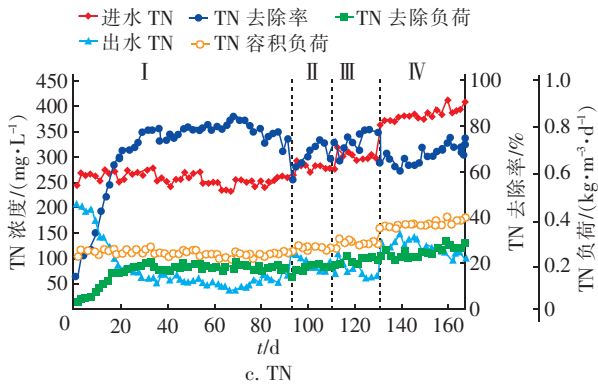


图2 厌氧氨氧化启动期间氨氮、亚硝态氮和总氮的变化

Fig. 2 Variation of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  and TN during start-up of Anammox process

第Ⅱ阶段:进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分别提高至 110、145 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和 TN 去除率分别下降至 72.88%、78.82% 和 57.84%, 经过 11 d 的适应,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  去除率恢复至 90% 左右, 之后 9 d 继续升高至 95% 左右, 总氮去除率恢复至 74.37%, 总氮容积负荷为 0.28  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。此阶段进水浓度提高幅度不大且维持时间较短, 为进一步提升进水浓度起到一个缓冲作用。

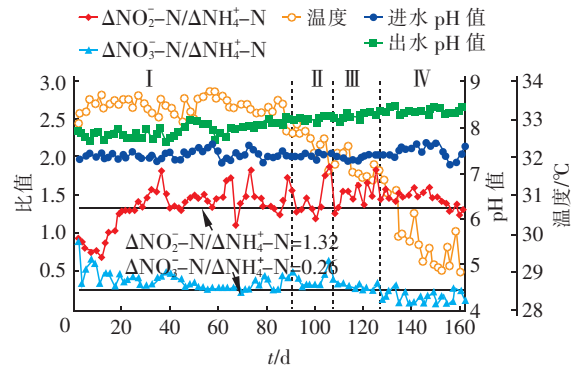
第Ⅲ阶段:进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分别提高至 120、158 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和 TN 去除率分别降至 82.07%、81.95% 和 65.61%, 由于第Ⅱ阶段的缓冲作用, 经过 3 d,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和 TN 的去除率分别恢复至 89.25%、93.51% 和 76.10%, 到第 129 天时分别稳定在 96%、95% 和 79% 左右, 去除负荷分别达到了 0.1、0.17 和 0.24  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , 总氮容积负荷为 0.30  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。此阶段厌氧氨氧化作用更加稳定、明显, 对底物的去除效果得到了更大的提高。

第Ⅳ阶段:进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度分别提高为 150、198 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和 TN 去除率分别下降至 73.64%、74.09% 和 64.51%。此阶段由于进水浓度提升幅度较之前要大,  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度较高会有抑制作用, Egli 等<sup>[9]</sup> 利用生物转盘在高氨氮废水条件下富集厌氧氨氧化菌时发现, 当  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  浓度升高到 180 mg/L 时, 系统运行 3 d 后厌氧氨氧化菌出现被抑制现象, 导致污泥活性增长缓慢。到第 167 天时,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和 TN 去除率分别达到 87.51%、81.98% 和 75.37%, 去除负荷分别达到 0.14、0.18 和 0.31  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , TN 容

积负荷为 0.41  $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

## 2.2 化学计量学关系、温度与 pH 值的变化

厌氧氨氧化菌利用氨氮和亚硝态氮进行厌氧氨氧化反应, 根据 Strous 等人提出的 Anammox 反应化学计量方程式, 理论上  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  按 1 : 1.32 比例去除,  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  生成量是  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除量的 0.26 倍。将  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  作为启动过程中 Anammox 反应强弱的依据。在种泥适应期 (第 1 ~ 23 天),  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  远低于 1.32、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  高于 0.26, 此阶段波动较大, 之后的稳定运行期波动较小, 分别在理论值 1.32 和 0.26 左右小幅波动。分析其原因, 运行初期污泥不能立即适应新环境, 导致微生物菌体细胞自溶释放  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ <sup>[10]</sup>,  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  比理论值要低; 而且菌群复杂, 进水中 DO 在 8.3 mg/L 左右, 反应器中 DO 在 2 mg/L 左右, 此阶段短暂的好氧环境使硝化菌将氨氮氧化成硝态氮, 导致  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  比理论值要高。当进入稳定运行期, 好氧菌在适应期快速消耗了溶解氧, 为厌氧氨氧化提供了厌氧环境, 厌氧氨氧化反应特征显现, 成为反应器内的主要反应,  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$  均接近理论值。

图3  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、温度及进出水 pH 值的变化Fig. 3 Variation of  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ,  $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , temperature and pH of influent and effluent

厌氧氨氧化反应是耗酸产碱过程, 在富集厌氧氨氧化菌的初期阶段, 出水 pH 值大于进水 pH 值, 但两者相差较小; 随着进水氮负荷的增大, 脱氮性能不断增强, 进、出水的  $\Delta\text{pH}$  值逐渐增大, 出水 pH 值明显大于进水 pH 值。Li 等人<sup>[11]</sup> 研究发现, 进出水的  $\Delta\text{pH}$  值增大、出水 pH 值增加可以表征厌氧氨氧



化作用的增强及性能的改善。由此证明本研究 MBR 内厌氧氨氧化菌得到了有效富集。

在启动过程中,反应器内部温度从 33.5℃ 左右降至 29℃ 左右,杨洋等人<sup>[12]</sup>研究发现厌氧氨氧化菌生长的最适温度为 30~35℃,本研究中反应器内的温度整体处于厌氧氨氧化菌适宜生长的温度范围,对厌氧氨氧化菌的影响较小。

### 2.3 膜污染变化及 SMP、EPS 的特性分析

厌氧氨氧化启动阶段 MBR 膜组件的跨膜压差 (TMP) 随进水负荷的变化情况如图 4 所示。

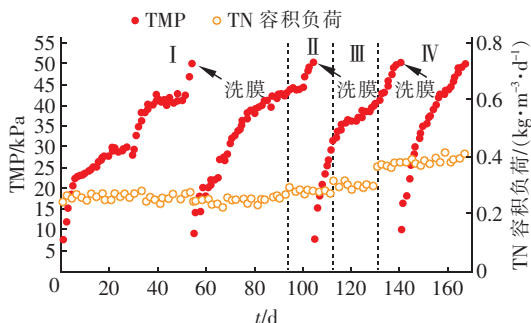


图 4 不同进水负荷下跨膜压差的变化

Fig. 4 Variation of TMP with influent loading

由图 4 可知,第 1 天初始 TMP 为 7.9 kPa,第 6~30 天及第 37~52 天均为缓慢污染阶段,第 54 天时 TMP 升至 49.7 kPa,1~54 d 的膜污染速率为 32.3 Pa/h,此时需用 0.5% 的次氯酸钠溶液对膜组件进行第 1 次离线清洗;洗膜后 TMP 恢复至 9.1 kPa,运行 50 d 后(第 104 天)TMP 升高至 50.1 kPa,55~104 d 膜污染速率为 34.2 Pa/h,此时需对膜组件进行第 2 次离线清洗;洗膜后 TMP 恢复至 7.8 kPa,运行 36 d 后(第 140 天)TMP 升至 50.2 kPa,105~140 d 的膜污染速率为 49.1 Pa/h,此时对膜组件进行第 3 次离线清洗;洗膜后 TMP 恢复至 9.8 kPa,运行 27 d 后(第 167 天)TMP 升至 49.8 kPa,141~167 d 的膜污染速率为 61.7 Pa/h,此时需对膜组件进行第 4 次离线清洗。在此期间,进水 TN 容积负荷由 0.24 kg/(m³·d) 逐渐增加至 0.41 kg/(m³·d),而膜组件的污染速率亦呈现上升趋势。在阶段 I 中,第 54~92 天的膜污染速率较前 54 d 并没有加快,当进水负荷不断增加时,阶段 II~IV 的膜污染速率不断升高。进水负荷的变化会影响污泥性质的变化从而影响膜污染速率,其中 EPS 与 SMP 是膜污染物质的主要来源。

膜污染前后照片对比如图 5 所示。膜丝表面沉

积粘附微生物形成生物膜,EPS 与 SMP 含量增加导致致密滤饼层形成,这是膜表面污垢增长的主要原因。随着膜表面生物量的积累导致 TMP 增加,膜污染速率加快,膜污染更加严重<sup>[13]</sup>。

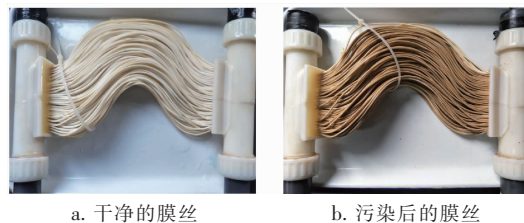


图 5 膜污染前后照片对比

Fig. 5 Pictures comparison before and after membrane fouling

不同阶段 SMP 及 EPS 中多糖和蛋白质含量的变化如图 6 所示。

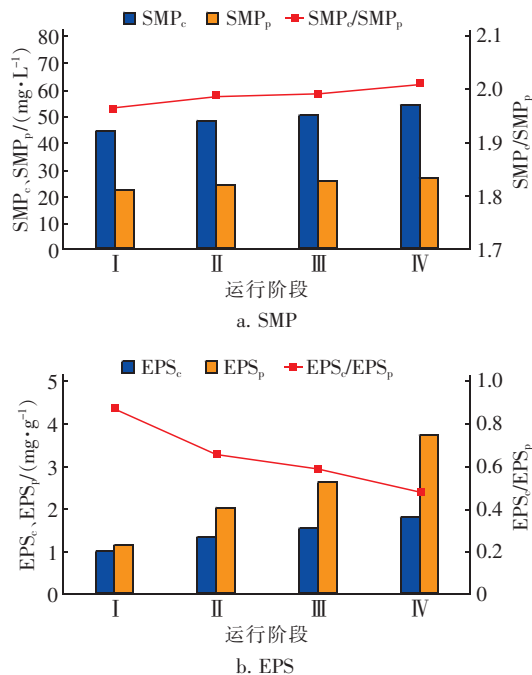


图 6 不同阶段 SMP 及 EPS 中多糖和蛋白质含量的变化

Fig. 6 Variation of polysaccharide and protein contents in SMP and EPS during different phases

由图 6 可以看出,随着进水负荷的增加,SMP 及 EPS 的多糖和蛋白质含量均有增长,其中,SMP 中的多糖含量由 44.2 mg/L 增至 54.3 mg/L,蛋白质含量由 22.5 mg/L 增至 27.0 mg/L,多糖含量较多,SMP<sub>c</sub>/SMP<sub>p</sub> 略有增长,由 1.96 增至 2.01,说明多糖组分所占比例略有升高;EPS 中的多糖含量由 1.0 mg/g 增至 1.8 mg/g,蛋白质含量由 1.2 mg/g 增至 3.8 mg/g,其中蛋白质含量较多,EPS<sub>c</sub>/EPS<sub>p</sub> 由 0.87

降至0.47,说明蛋白质组分所占比例有所增大。进水负荷增大,微生物为适应环境变化调整代谢速率,促使其分泌出更多的SMP和EPS,导致多糖和蛋白质含量增多,糖类物质黏性较大,蛋白质可直接堵塞膜孔,吸附沉积在膜表面形成滤饼层,从而使膜污染加重<sup>[14-15]</sup>。

## 2.4 FT-IR 分析

不同运行阶段膜丝表面污染物质的傅里叶变换红外光谱特性如图7所示。可知,4个阶段在相同波段附近都出现吸收峰,表明不同阶段的膜污染物质化学组成相同,膜污染的主要物质构成没有发生变化。在 $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 附近出现一个较宽的羟基官能团中的O—H伸缩振动吸收峰,在 $2\,953\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个芳香族类的C—H伸缩振动吸收峰,在 $2\,520\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个羧基官能团中的O—H伸缩振动吸收峰,在 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个较尖锐的C—N伸缩振动吸收峰,在指纹区内 $875\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个吸收峰,说明具有 $\beta$ 糖苷键,这4处基团可代表多糖类化合物的存在;在 $1\,419\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个较尖锐的吸收峰,表明蛋白质类二级结构物质的存在。另外,发现本研究与已有的EPS红外光谱图研究中相应波数附近处均存在吸收峰,膜污染物质主要是EPS在膜分离过程中积累在膜表面所致<sup>[16]</sup>。

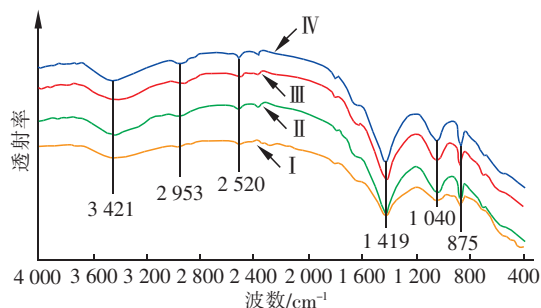


图7 不同运行阶段膜污染物质的红外光谱特性

Fig. 7 FT-IR characterization of membrane foulants during different operation phases

## 3 结论

① 采用MBR富集培养厌氧氨氧化菌,接种污泥经过适应期和稳定期,仅通过提高进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度,运行167 d后成功启动厌氧氨氧化工艺,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的去除率分别达到了87.51%和81.98%,总氮去除负荷和容积负荷分别达到了 $0.31$ 和 $0.41\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;  $\Delta\text{NO}_2^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}/\Delta\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别稳定在理

论值1.32和0.26左右,符合厌氧氨氧化化学反应计量学规律;反应温度在 $29 \sim 33.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,处于厌氧氨氧化菌适宜生长的温度范围;出水pH值较进水pH值有增加,表明了厌氧氨氧化作用的增强及性能的改善。

② 在 $21\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的恒通量运行条件下,进水总氮容积负荷由 $0.24\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 增加至 $0.41\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,膜污染速率由 $32.3\text{ Pa/h}$ 上升到 $61.7\text{ Pa/h}$ ,SMP中的多糖、蛋白质含量分别由 $44.2$ 、 $22.5\text{ mg/L}$ 增至 $54.3$ 、 $27.0\text{ mg/L}$ ,EPS中的多糖、蛋白质含量由 $1.0$ 、 $1.2\text{ mg/g}$ 增至 $1.8$ 、 $3.8\text{ mg/g}$ ,SMP和EPS中多糖、蛋白质含量逐渐增多,使膜污染速率变快,膜污染加重;另外,对膜表面污染物质的FT-IR分析表明,膜污染的主要物质构成没有发生变化。

## 参考文献:

- [1] Ali M, Okabe S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues[J]. Chemosphere, 2015, 141: 144–153.
- [2] Lotti T, Kleerebezem R, Abelleira-Pereira J M, et al. Faster through training: The anammox case[J]. Water Res, 2015, 81: 261–268.
- [3] van der Star W R, Mielea A I, van Dongen U G, et al. The membrane bioreactor: a novel tool to grow anammox bacteria as free cells[J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 101(2): 286–294.
- [4] 阎刚, 徐乐中, 沈耀良, 等. 快速启动厌氧氨氧化工艺[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1116–1121.  
Lü Gang, Xu Lezhong, Shen Yaoliang, et al. Quick start-up of anaerobic ammonium oxidation process [J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 1116–1121 (in Chinese).
- [5] Wang T, Zhang H, Gao D, et al. Comparison between MBR and SBR on Anammox start-up process from the conventional activated sludge[J]. Bioresour Technol, 2012, 122: 78–82.
- [6] Jiang T, Zhang H, 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.
- [7] 王朝朝, 闫立娜, 李思敏, 等. SRT对UCT-MBR反硝化除磷性能与膜污染行为的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6): 1715–1723.  
Wang Zhaozhao, Yan Lina, Li Simin, et al. Influence of

- sludge retention time on denitrifying dephosphatation propensity and membrane fouling behavior in a UCT – MBR process[J]. China Environmental Science, 2016, 36(6):1715 – 1723 (in Chinese).
- [ 8 ] Tang X, Guo Y Z, Jiang B, *et al.* Metagenomic approaches to understanding bacterial communication during the anammox reactor start-up [J]. Water Res, 2018, 136: 95 – 103.
- [ 9 ] Egli K, Fanger U, Alvarez P J, *et al.* Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. Arch Microbiol, 2001, 175(3):198 – 207.
- [ 10 ] Tang C J, Zheng P, Mahmood Q, *et al.* Start-up and inhibition analysis of the Anammox process seeded with anaerobic granular sludge [J]. J Ind Microbiol Biotechnol, 2009, 36(8):1093 – 1100.
- [ 11 ] Li H, Zhou S, Ma W, *et al.* Fast start-up of ANAMMOX reactor: Operational strategy and some characteristics as indicators of reactor performance [J]. Desalination, 2012, 286:436 – 441.
- [ 12 ] 杨洋, 左剑恶, 沈平, 等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 691 – 695.
- Yang Yang, Zuo Jian'e, Shen Ping, *et al.* Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge [J]. Environmental Science, 2006, 27(4):691 – 695 (in Chinese).
- [ 13 ] Buzatu P, Qiblawey H, Odai A, *et al.* Clogging *vs.* fouling in immersed membrane bioreactors [J]. Water Res, 2018, 144:46 – 54.
- [ 14 ] Meng F G, Zhou Z B, Ni B J, *et al.* Characterization of the size-fractionated biomacromolecules: Tracking their role and fate in a membrane bioreactor[J]. Water Res, 2011, 45(15):4661 – 4671.
- [ 15 ] 薛秀玲, 樊国峰, 李吉安. 活性污泥中 EPS 的 2 种测定方法及其对膜通量的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9):3466 – 3470.
- Xue Xiuling, Fan Guofeng, Li Ji'an. Two methods for determination of extracellular polymeric substances in active sludge and its effects on membrane fouling[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9):3466 – 3470 (in Chinese).
- [ 16 ] Wang Z, Wu Z, Tang S. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor [J]. Water Res, 2009, 43(9):2504 – 2512.



作者简介:王朝朝(1985 – ),男,河北邯郸人,博士,副教授,研究方向为污水处理及其资源化。

E – mail: W – Z – Z@163.com

收稿日期:2019 – 04 – 15

依法划定河湖管理范围

严格水域岸线水生态空间管控