



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209080

中图分类号 X703

文献标识码 A

王朝朝, 朱书浩, 武新娟, 等. SNAD-MBR 工艺启动过程中颗粒污泥特性变化及其对膜污染的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3945-3955. [WANG Zhaozhao, ZHU Shuhao, WU Xinjuan, et al. Changes in granular sludge characteristics and their effects on membrane fouling during start-up of SNAD-MBR process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3945-3955.]

## SNAD-MBR 工艺启动过程中颗粒污泥特性变化及其对膜污染的影响

王朝朝<sup>1,2,3</sup>, 朱书浩<sup>1,2,3</sup>, 武新娟<sup>1,2,3</sup>, 安宁<sup>1,2,3</sup>, 马磊<sup>1,2,3</sup>, 李思敏<sup>1,2,3,✉</sup>

1. 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 邯郸 056038; 2. 邯郸市水利用技术重点实验室, 邯郸 056038; 3. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038

**摘要** 采用升流式微氧污泥床膜生物反应器启动同步亚硝化、厌氧氨氧化耦合异养反硝化(SNAD)工艺, 考察了颗粒污泥性质与膜污染行为的动态变化, 并通过统计学手段评估了启动中颗粒污泥特性与膜污染速率之间的相关性。结果表明: 由厌氧氨氧化工艺(Anammox)历经全程自养脱氮工艺(CANON)启动 SNAD 工艺过程中, 颗粒污泥浓度(MLSS)、胞外聚合物(EPS)、溶解性微生物产物(SMP)及  $\text{EPS}_p/\text{EPS}_c$  比值呈现增加趋势, 而  $\text{SMP}_p/\text{SMP}_c$  比和污泥容积指数(SVI)逐渐降低; 傅里叶变换红外(FT-IR)和三维荧光光谱(3D-EEM)分析结果表明, 颗粒污泥蛋白质疏水性逐渐增强, 且色氨酸类物质在污泥颗粒化过程中起到重要作用; 此外, 膜污染速率由  $1.21 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^2 \cdot \text{Pa})^{-1}$  下降至  $1.08 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^2 \cdot \text{Pa})^{-1}$ , 这主要是由于  $\text{EPS}_p/\text{EPS}_c$  比增加, 促使颗粒污泥粒径增加, 从而减缓膜污染所致; 统计学结果进一步表明, 相比其他颗粒污泥参数(MLSS、SVI、EPS 及 SMP),  $\text{SMP}_p/\text{SMP}_c$  比与膜污染速率之间呈现较强的显著正相关,  $\text{SMP}_p/\text{SMP}_c$  比可作为膜污染速率预测参数, 预测模型为  $F_r = 1.638 \text{SMP}_p/\text{SMP}_c - 1.398$ 。

**关键词** SNAD 工艺; 颗粒污泥; 膜生物反应器; 污泥特性; 膜污染

随着工业发展和人民生活水平提高, 由氮素过量排放引起的水体富营养化成为一个亟待解决的问题, 而传统硝化-反硝化生物脱氮工艺呈现出能耗大、需外加碳源及污泥产量高等不可持续特点。厌氧氨氧化(Anammox)工艺以其经济、高效等特点在生物脱氮领域备受关注, 该技术主要是依靠一类浮霉菌门的自养厌氧氨氧化菌(AnAOB)以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  为底物反应生成  $\text{N}_2$  的过程, 理论总氮(total nitrogen, TN)去除率可达 90% 左右<sup>[1]</sup>。然而, Anammox 工艺尾水中仍有近 10% 的氮素以  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  形式存在。为了进一步提高 Anammox 工艺运行效能, 同步厌氧氨氧化耦合异养反硝化(simultaneous anammox and denitrification, SAD)、同步亚硝化、厌氧氨氧化耦合异养反硝化(simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification, SNAD)等工艺技术层出不穷<sup>[2-4]</sup>。而对于主流城市污水而言, 进水氮素主要以氨氮形式存在, 因此 SNAD 工艺适用性更强, 该技术主要依靠好氧氨氧化菌(AerAOB)、AnAOB 协调作用实现 Anammox 反应, 并通过引入反硝化菌(Denitrifying bacteria, DNB)进一步削减  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  实现脱氮除碳的工艺过程。

收稿日期: 2022-09-14; 录用日期: 2022-11-18

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2021402011); 河北省高校青年拔尖人才计划项目(BJ2019029)

第一作者: 王朝朝(1985—), 男, 博士, 副教授, W-Z-Z@163.com; ✉通信作者: 李思敏(1968—), 男, 博士, 教授, a17831917609@163.com

值得注意的是, AnAOB生长周期较长且易于流失, 是 Anammox 工艺启动的技术瓶颈, 从而直接影响 SNAD 工艺启动过程。颗粒污泥是一种固定化微生物聚合物, 具有密实的结构和良好的沉降性能, 可以实现 AnAOB 的有效滞留<sup>[5]</sup>。范丹等<sup>[6]</sup>在序批式反应器 (sequencing batch reactor, SBR) 中以 1.1 mm 的 Anammox 颗粒污泥成功启动 SNAD 工艺, 启动时间为 37 d。此外, 为了强化 AnAOB 富集以加速颗粒污泥形成, 膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 可以作为 Anammox 及 SNAD 颗粒污泥工艺启动的有效方式<sup>[7]</sup>。LIU 等<sup>[8]</sup>采用 MBR 强化 AnAOB 富集并成功加速颗粒污泥的形成 (平均颗粒粒径为 0.7 mm)。张肖静等<sup>[9]</sup>采用 MBR 经过 100 d 成功启动 SNAD 颗粒污泥工艺, TN 去除率可达 98%。与传统 MBR 工艺类似, SNAD-MBR 工艺启动过程中也不可避免地会出现膜污染问题, 而颗粒污泥性质会直接影响膜污染行为特性。ZHUO 等<sup>[10]</sup>发现在 Anammox 颗粒污泥体系中紧密结合型胞外聚合物 (tightly bound-EPS, TB-EPS) 含量以及 EPS 中腐殖质含量与膜污染速率之间有良好的相关性。LI 等<sup>[7]</sup>研究表明随着 Anammox 颗粒中小粒径组分减少及平均粒径增大, 膜污染得到显著缓解。XING 等<sup>[11]</sup>认为 Anammox 颗粒污泥体系中溶解性微生物产物 (soluble microbial products, SMP) 中的蛋白质组分是造成膜污染的主要因素, 而郭佳<sup>[12]</sup>研究结果表明 EPS 是 SNAD-MBR 工艺膜污染的关键因子。

可见, 在以往的研究中对于 Anammox-MBR 及其系列工艺中膜污染关键因子尚无统一认识; 此外, 由于 SNAD 工艺启动过程复杂性, SNAD-MBR 工艺的颗粒污泥特性与膜污染行为的动态变化及其两者之间的

相关性尚不明晰, 且针对此工艺的膜污染预测模型鲜有报道。本研究在系统分析 SNAD-MBR 工艺启动过程中颗粒污泥特性动态变化的基础上, 探究其与膜污染速率之间的相关性, 通过统计学手段识别膜行为的关键因子并建立膜污染预测模型, 以期 SNAD-MBR 工艺的优化运行及推广应用提供理论基础与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置与流程

本实验采用升流式微氧污泥床膜生物反应器 (upflow micro-oxygen sludge bed membrane bioreactor, UMSB) 装置, 其工艺流程如图 1 所示。反应器和水箱采用有机玻璃制成, 有效容积为 4.5 L。反应器内装有一组中空纤维膜组件 (polyvinylidene fluoride, PDVF), 膜孔径为 0.3  $\mu\text{m}$ , 有效过滤面积为 0.075  $\text{m}^2$ 。膜组件采用间歇出水 (产水 8 min, 停止 2 min), 通量根据水力停留时间需求进行调整 (3.13~14.81  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ), 并通过压力表监测跨膜压差 (transmembrane pressure, TMP) 变化。反应器设有内循环, 回流比控制在 32.0~49.0。反应器底部装有微孔曝气头, 通过人工调整曝气量以保证溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 浓度维持在 0.3~0.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并通过 pH-DO 传感器 (WTW Multi3630, 德国) 监测反应器的 pH 和 DO 浓度。采用循环水浴系统控制反应器温度维持在 (30 $\pm$ 2)  $^{\circ}\text{C}$ , 整个启动过程不进行排泥操作。

### 1.2 接种污泥

SNAD 工艺启动过程中 Anammox 阶段接种 AnAOB 污泥 (自本实验室稳定运行的 Anammox-UASB 反应器), 接种量为 1 L, 污泥质量浓度 (mixed liquor suspended solids, MLSS) 为 3568  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , MLVSS/MLSS 比为 0.48; 在

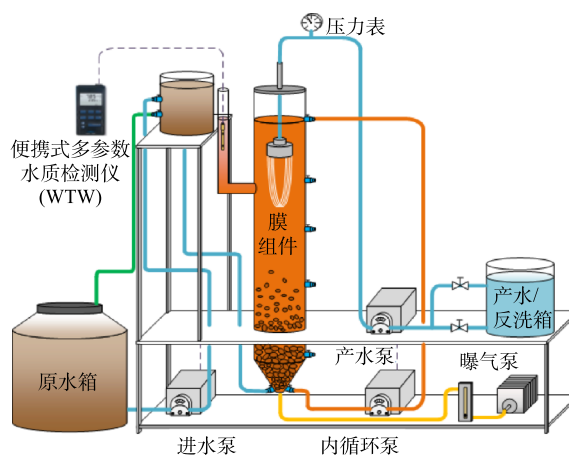


图 1 SNAD-MBR 工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the SNAD-MBR process

CANON 阶段向反应器中补充接种 AerAOB 污泥 (自北方某城市污水处理厂氧化沟工艺), 接种量为 0.5 L, MLSS 质量浓度为  $3\ 682\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , MLSS/MLVSS 比为 0.73。

### 1.3 实验运行条件

SNAD 工艺启动共历经 Anammox、CANON 和 SNAD 3 个阶段。Anammox 阶段 (I~III) 共运行 28 d, 通过逐步缩短水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 恢复强化富集 AnAOB; CANON 阶段 (IV~VI) 共 49 d, 采用间歇曝气, 维持 DO 在  $0.3\sim 0.8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右, 阶段 IV 采用间歇运行 (换水比为 22%, 反应时间由 33 h 缩短至 11 h, 排水 1.1 h, 进水和排水时停止内循环), V~VI 阶段采用连续进水, 保持 HRT 为 10 h; SNAD 阶段 (VII) 共运行 21 d, HRT 为 10 h, 在间歇曝气下投加适量碳源 (乙酸钠), C/N 比为 1:0.5; 各阶段进水均为人工模拟废水, 具体运行条由表 1 所示。

表 1 不同启动阶段 SNAD 工艺运行条件  
Table 1 Operating conditions of SNAD process during different start-up phases

阶段	时间/ d	HRT/ h	DO/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+-\text{N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^--\text{N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	曝气/非曝气/ (min:min)	TN 去除率/%	COD 去除率/%	
Anammox	I	1~9	24	$\sim 0.02$	$52.19\pm 1.43$	$67.10\pm 0.54$	—	80.69	—	
	II	10~18	17	$\sim 0.02$	$50.79\pm 1.28$	$66.39\pm 0.45$	—	81.03	—	
	III	19~28	10	$\sim 0.02$	$50.77\pm 0.61$	$66.47\pm 0.49$	—	80.89	—	
CANON	IV	29~46	33~11	$0.6\sim 1.0$	$44.97\pm 3.98$	—	—	1:3	66.76	—
	V	47~60	10	$0.3\sim 0.8$	$50.05\pm 1.39$	—	—	1:5	80.32	—
	VI	61~77	10	$0.5\sim 0.8$	$49.68\pm 0.96$	—	—	1:5	84.62	—
SNAD	VII	78~98	10	$0.3\sim 0.6$	$50.24\pm 0.99$	—	$26.04\pm 1.59$	1:5	96.78	84.01

### 1.4 分析方法

1) 水质及污泥性质分析。COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、MLSS 和 MLVSS 均按《水和废水监测分析方法》(第 4 版) 进行测定<sup>[13]</sup>。采用污泥容积指数 (sludge volume index, SVI) 测定污泥的沉降性能; 污泥粒径分布采用筛分法, 从反应器中取出颗粒污泥并用去离子水清洗 3 次以上, 利用标准检验筛进行筛分, 分为  $1.0<$ 、 $1.0\sim 1.5$ 、 $1.5\sim 2.0$ 、 $2.0\sim 2.5$ 、 $>2.5\ \text{mm}$ , 根据均值权重分析法计算得到平均粒径 (particle size diameter, PSD)<sup>[14]</sup>。溶解性微生物产物 (SMP) 和胞外聚合物 (EPS) 采用热处理法萃取, 其中 SMP 和 EPS 的蛋白质组分 (简称为  $\text{SMP}_p$  和  $\text{EPS}_p$ ) 含量采用考马斯亮蓝法测定, SMP 和 EPS 的多糖组分 (简称为  $\text{SMP}_c$  和  $\text{EPS}_c$ ) 含量采用苯酚-硫酸法测定<sup>[15]</sup>。

2) 膜污染速率计算。SNAD-MBR 工艺启动过程中的膜渗透性和膜污染速率根据式 (1) 和式 (2) 进行计算。

$$L = \frac{J}{\Delta P_{\text{TMP}}} \quad (1)$$

$$F_r = \frac{\Delta L}{\Delta t} \times 1\ 000 \quad (2)$$

式中:  $L$  为膜渗透性,  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$ ;  $J$  为膜通量,  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $\Delta P_{\text{TMP}}$  为跨膜压差, kPa;  $F_r$  为膜污染速率,  $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}^2\cdot\text{Pa})^{-1}$ ;  $\Delta t$  为各阶段运行时间, h。

3) 傅里叶变换红外 (fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 光谱分析。取各阶段末期反应器中的颗粒污泥, 用去离子水冲洗 3 次, 在  $105\ ^\circ\text{C}$  下烘干后与 KBr 按 1:150 压片, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (IRAffinity-1S, 日本岛津公司) 进行测定, 结果数据均采用 Origin 8.0 进行处理与分析。利用傅里叶自去卷积法对红外光谱酰胺 I 区 ( $1\ 600\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ ) 进行处理, 并利用 PeakFit(V. 4.12,



https://systatsoftware.com/peakfit/) 计算二阶导数谱和曲线拟合<sup>[16]</sup>。

4) 三维荧光光谱 (Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, 3D-EEM) 分析。各阶段颗粒污泥萃取得到的 SMP 和 EPS 提取液, 通过三维荧光光谱仪 (日立 F7100, 日本) 进行测定, 激发波长 ( $E_x$ ) 200~550 nm, 间隔 10 nm; 发射波长 ( $E_m$ ) 200~550 nm, 间隔 10 nm, 扫描速度为  $60\ 000\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , 结果数据均采用 Origin 8.0 进行处理与分析。

5) SPSS 分析。采用 SPSS 软件 (Statistics 17.0) 对实验数据进行统计学分析, 皮尔逊系数  $r_p$  (-1.0~1.0) 反映污泥性质参数与膜污染速率的相关性; 其中,  $r_p=1$  时表示完全正相关,  $r_p=-1$  时表示完全负相关,  $r_p=0$  则表示无相关性; 本实验数据的相关性在统计学上被认为在 95% 置信区间内显著 (即  $P<0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SNAD-MBR 工艺启动过程中膜污染特性

不同启动阶段 SNAD-MBR 工艺的跨膜压差 (TMP) 及膜通量的变化如图 2 所示。由于膜污染行为的发生, 在 Anammox、CANON 及 SNAD 3 个阶段, TMP 随反应器运行而逐步增高。反应器分别在第 III、IV、VI 阶段末进行离线化学清洗, 以恢复系统的膜渗透性。在 Anammox、CANON 及 SNAD 3 个阶段中,  $F_r$  由  $1.21\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}^2\cdot\text{Pa})^{-1}$  降至  $1.08\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}^2\cdot\text{Pa})^{-1}$ , 表明系统膜污染速率呈现下降趋势。Anammox 启动阶段 (I~III), 虽然通过增加通量缩短 HRT 以强化 AnAOB 富集, 而  $F_r$  呈现下降趋势; 在 CANON 阶段启动初期 (IV 间歇运行),  $F_r$  达到了  $3.57\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}^2\cdot\text{Pa})^{-1}$ , 显著高于整个 Anammox 阶段的膜污染速率, 这是由于短期高通量排水所致; 而在 CANON 阶段启动后期 (V~VI 连续运行) 及 SNAD 阶段, 膜污染速率呈现减缓趋势 (由  $1.18$  降至  $1.08\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}^2\cdot\text{Pa})^{-1}$ ), 这些膜污染行为特性很有可能是由于颗粒污泥性质变化所引起。

### 2.2 SNAD-MBR 工艺启动过程中污泥特性

1) 污泥表观形态、污泥粒径、MLSS 及 SVI 变化。SNAD-MBR 工艺不同启动阶段颗粒污泥表观形态、粒径分布、MLSS 与 SVI 变化如图 3 和图 4 所示。可以看到, 从 Anammox 阶段到 CANON 阶段, 颗粒由深红色转变为黄棕色, 污泥粒径有所增加; 在 CANON 阶段到 SNAD 阶段, 颗粒由颗粒污泥颜色变浅, 这主要是反硝化菌在颗粒表面增值所致。在 SNAD 启动过程中颗粒污泥粒径呈现增大趋势, 其中 Anammox 阶段污泥粒径主要集中在  $1.5\sim 2.0\ \text{mm}$ , 粒径  $>2.5\ \text{mm}$  部分占比有所增加。而在 CANON 阶段, 有少量活性污泥絮体的投加, 间歇运行阶段时强化了 AnAOB 颗粒污泥对絮体污泥的吸附, 为 AerAOB-AnAOB 颗粒的形成奠定了基础。在 SNAD 阶段, 有机物的投加促进 DNB 在 AerAOB-AnAOB 颗粒表面的生长。可见, CANON 和 SNAD 阶段较 Anammox 阶段颗粒粒径有所增加, 粒径占比由  $1.5\sim 2.0\ \text{mm}$  向  $2.0\sim 2.5\ \text{mm}$  转变。与此同时, 在 SNAD-MBR 工艺整个启动过程中, MLSS 由  $10.7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  逐渐升高至  $16.7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , SVI 值则由  $47\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$  降低至  $26\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见, 随着污泥粒径与 MLSS 的增大, 污泥沉降性也不断改善。有研究<sup>[17]</sup>表明, 由于颗粒污泥良好的沉降性, 可以显著降低其在膜表面形成滤饼层的概率, 从而可降低膜污染速率。

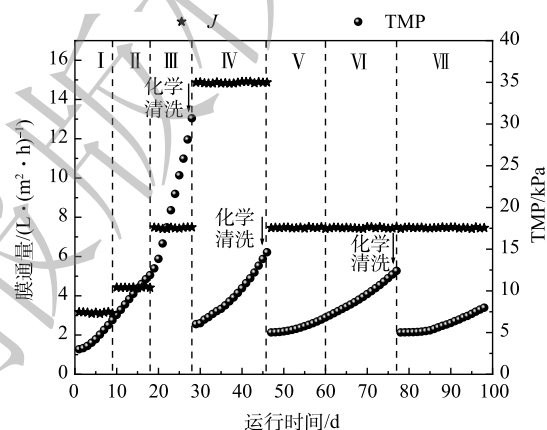


图 2 不同启动阶段 SNAD-MBR 工艺跨膜压差和膜通量的变化

Fig. 2 Changes of TMP and J of SNAD-MBR process during different start-up phases

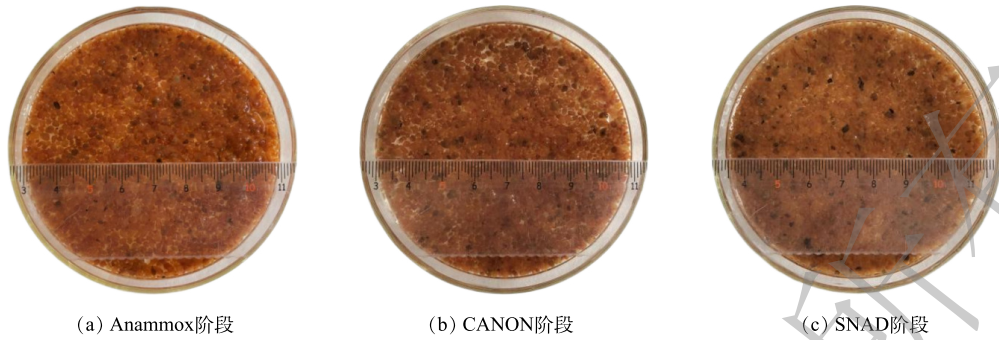


图 3 Anammox 阶段、CANON 阶段和 SNAD 阶段末污泥表现形态

Fig. 3 Change of sludge apparent morphology at the end of Anammox, CANON and SNAD stages

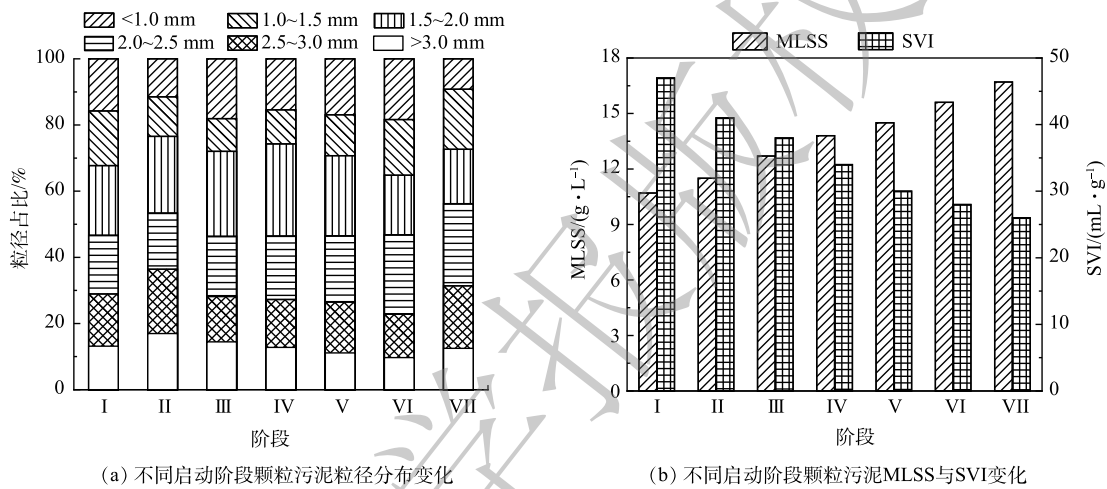


图 4 不同启动阶段颗粒污泥粒径分布、MLSS 与 SVI 的变化

Fig. 4 Changes of particle size distribution, MLSS and SVI of granular sludge during different start-up phases

2) SMP 与 EPS 的变化。SMP 和 EPS 被视为是 MBR 工艺中引起膜污染行为的关键因素<sup>[18]</sup>, SNAD-MBR 工艺不同启动阶段的 SMP 和 EPS 含量及组成如图 5 所示。在 Anammox 阶段, SMP 含量由  $25.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增长至  $57.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{SMP}_p/\text{SMP}_c$  比由 2.47 骤降至 1.72 左右, 这是由于缩短 HRT 增

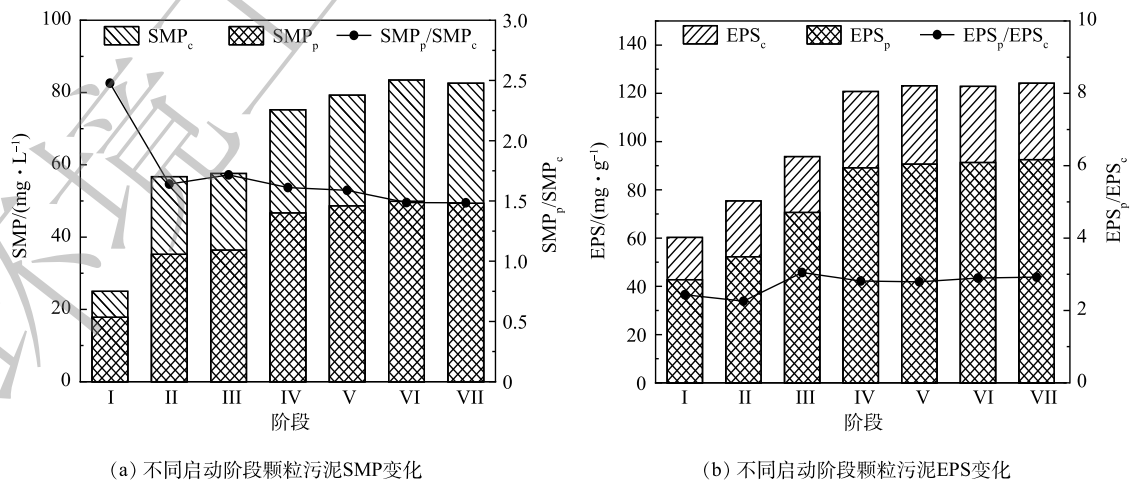


图 5 不同启动阶段颗粒污泥 SMP、EPS 的变化

Fig. 5 Changes of SMP, EPS contents of granular sludge during different start-up phases

加氮负荷强化 AnAOB 的分泌与代谢, 其中分泌物中  $SMP_c$  的含量显著高于  $SMP_p$ ; 而在 CANON 和 SNAD 阶段, 间歇曝气致使反应器内 DO 浓度升高, 并且 AerAOB 的引入进一步促进 SMP 含量由  $57.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增长至  $82.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而  $SMP_p/SMP_c$  比进一步降低 (由 1.72 至 1.48)。EPS 组成直接影响污泥表面特性,  $EPS_p$  含量增加能显著提高污泥疏水性, 降低污泥表面电荷, 促进颗粒污泥形成<sup>[19]</sup>。在 Anammox 阶段, EPS 含量由  $60.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  增长至  $93.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $EPS_p/EPS_c$  比由 2.44 增至 3.05; 在 CANON 和 SNAD 阶段, EPS 含量保持在  $122 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  左右上下波动,  $EPS_p/EPS_c$  比由 2.81 缓慢升至 2.92, 这与 SNAD 启动过程中颗粒污泥大粒径占比增加现象相吻合。

### 2.3 SNAD-MBR 启动过程中颗粒污泥的 FT-IR 及其蛋白质二级结构分析

通过 FT-IR 对 SNAD-MBR 工艺不同启动阶段末期颗粒污泥进行了解析。如图 6 所示, Anammox、CANON 和 SNAD 3 个阶段末期颗粒污泥呈现相近的红外图谱, 均在  $3443 \text{ cm}^{-1}$  处发现较强的吸收峰<sup>[20]</sup>, 主要为蛋白质类和多糖类物质 N—H 和 O—H 伸缩振动引起; 在  $2940 \text{ cm}^{-1}$  处存在一个较弱的吸收峰, 为脂肪类有机物中 C—H 反称伸缩振动造成<sup>[21]</sup>;  $2337 \text{ cm}^{-1}$  处可能由系统生成的  $\text{CO}_2$  引起<sup>[22]</sup>;  $1654 \text{ cm}^{-1}$  处的强烈吸收带归因于蛋白质酰胺 I 的 C=O 和 C=C 拉伸振动<sup>[20]</sup>;  $1403 \text{ cm}^{-1}$  处峰值随阶段进行逐渐降低, 该峰与酰胺 II 区 O—C—O 对称拉伸有关<sup>[23]</sup>;  $1044 \text{ cm}^{-1}$  处为多糖物质的特征峰, 主要与 C—O—C 伸展振动有关<sup>[24]</sup>。值得注意的是, 虽然各个阶段颗粒污泥的红外光谱峰值位置相近, 但是峰值强度存在差异。随着 SNAD-MBR 工艺启动过程的推进, 各峰强度呈现增强趋势, 表明各官能团含量不同程度增加, 对颗粒污泥进一步形成发挥重要作用。

通常, 蛋白质的二级结构直接影响污泥吸附和聚集性能<sup>[25]</sup>。因此, 对各阶段末颗粒污泥的红外

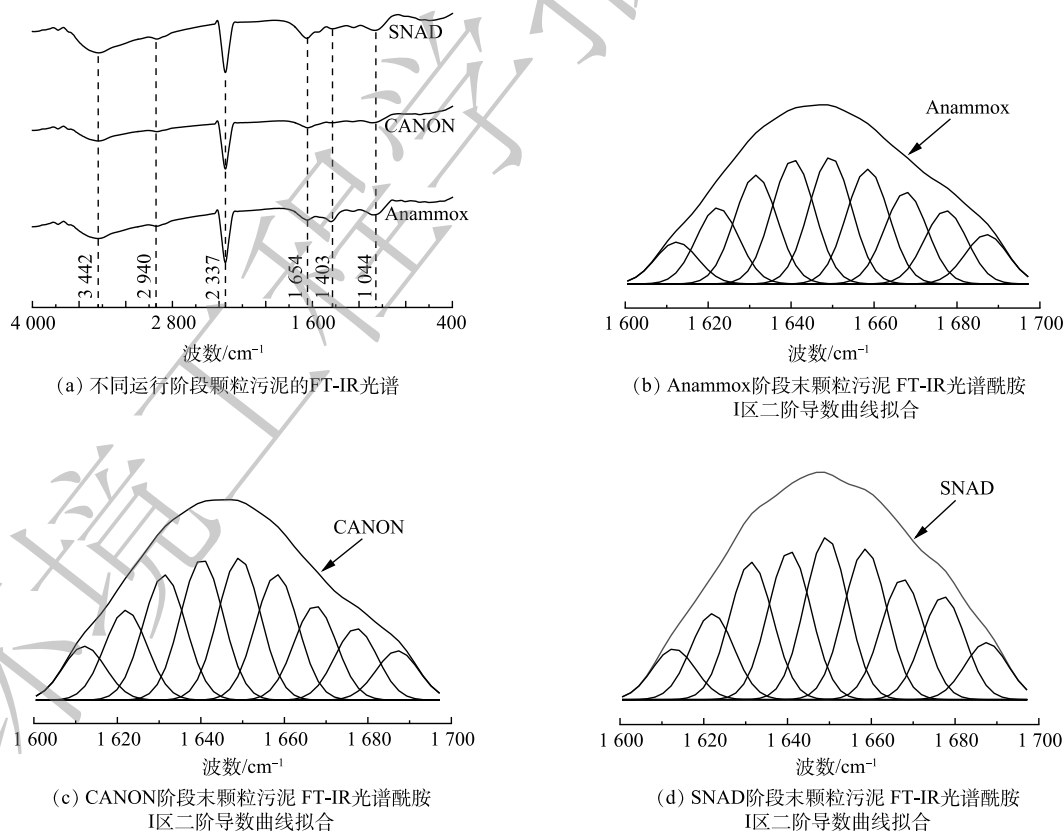


图 6 不同启动阶段颗粒污泥的 FT-IR 光谱和酰胺 I 区 ( $1600\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) 二阶导数分辨增强和曲线拟合

Fig. 6 FT-IR spectra and second order derivatives of amide I region ( $1600\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) resolution enhancement and curve fitting of granular sludgeduring different start-up phases

外光谱酰胺 I 区 ( $1\ 600\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ ) 进行分析, 并通过二阶导数和曲线拟合揭示蛋白质二级结构差异, 分析结果如图 6 所示, 其中 4 种二级结构相对含量如表 2 所示。一般来说,  $\alpha$ -螺旋/ $(\beta$ -折叠+无规则卷曲) 比值用于评价蛋白质的亲疏水性<sup>[25]</sup>。当  $\alpha$ -螺旋/ $(\beta$ -折叠+无规则卷曲) 比值较低时, 蛋白质分子表现出较松散的结构, 这导致蛋白质分子内疏水基团暴露, 使得颗粒污泥蛋白质物疏水性增强<sup>[26]</sup>。在本研究中, 各阶段颗粒污泥的  $\alpha$ -螺旋/ $(\beta$ -折叠+无规则卷曲) 比值均在较高水平 ( $P>0.5$ ), 这与 FANG 等<sup>[27]</sup> 研究结果类似。此外, 随着 SNAD-MBR 工艺启动过程的推进,  $\alpha$ -螺旋/ $(\beta$ -折叠+无规则卷曲) 比值逐渐降低, 颗粒污泥蛋白质疏水性升高, 对颗粒污泥的形成具有积极影响。

表 2 不同启动阶段颗粒污泥蛋白质二级结构占比

Table 2 Proportions of protein secondary structures of membrane foulants during different start-up phases

阶段	聚集链 ( $1\ 610\sim 1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ )/%	$\alpha$ -螺旋 ( $1\ 648\sim 1\ 657\ \text{cm}^{-1}$ )/%	$\beta$ -折叠 ( $1\ 630\sim 1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ )/%	无规则卷曲 ( $1\ 640\sim 1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ )/%	$\alpha$ -螺旋/ $(\beta$ -折叠+ 无规则卷曲)
Anammox	14.61	15.71	13.48	15.40	0.544
CANON	16.15	15.97	14.08	15.49	0.540
SNAD	13.59	15.19	13.68	14.76	0.534

#### 2.4 SNAD-MBR 启动过程中颗粒污泥 3D-EEM 分析

SNAD-MBR 工艺不同启动阶段末期颗粒污泥 SMP 和 EPS 的 3D-EEM 分析结果如图 7 所示。可见, SMP 中存在 2 个特征荧光峰, 峰 A( $E_x/E_m$ :  $280\ \text{nm}/310\ \text{nm}$ ) 与微生物分泌的可溶性相关物质, 主要为酪氨酸; 峰 B( $E_x/E_m$ :  $260\ \text{nm}/350\ \text{nm}$ ) 主要是色氨酸相关物质; EPS 中存在 2 个特征荧光峰, 峰 C( $E_x/E_m$ :  $420\ \text{nm}/470\ \text{nm}$ ) 为腐殖酸荧光峰, 峰 D( $E_x/E_m$ :  $280\ \text{nm}/350\ \text{nm}$ ) 为色氨酸荧光峰。在 Anammox 阶段, SMP 中主要为酪氨酸荧光峰, EPS 中主要为色氨酸荧光峰, 带有较弱的腐殖酸荧光峰; 在 CANON 阶段, SMP 中酪氨酸荧光峰强度略微增强, EPS 中色氨酸荧光峰强度增强, 腐殖酸荧光峰

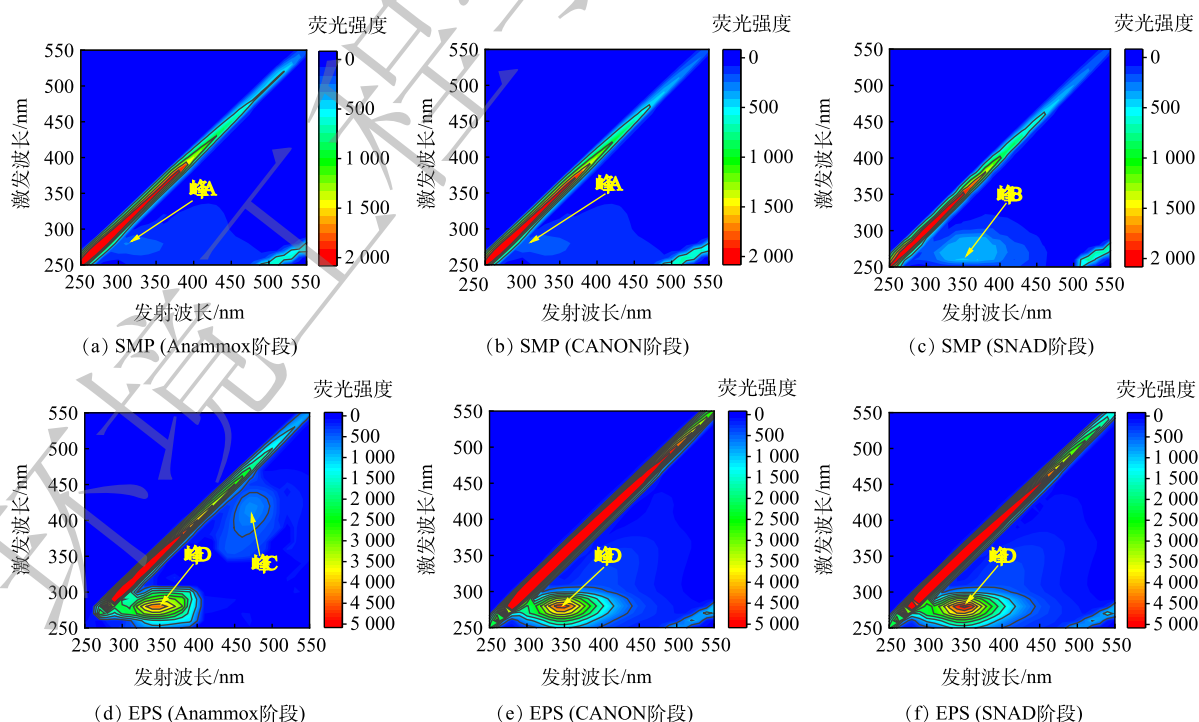


图 7 SNAD 启动不同阶段颗粒污泥 SMP 和 EPS 的 EEM 图谱

Fig. 7 EEM spectra of SMP and EPS of granular sludge during different start-up phases



基本消失；而在 SNAD 阶段，SMP 中酪氨酸荧光峰强度减弱，并逐渐向色氨酸荧光峰转移，EPS 中色氨酸荧光峰强度持续增强。以上结果表明，在 SNAD 工艺启动过程中，SMP 中酪氨酸荧光强度逐渐降低，后期逐渐向色氨酸荧光峰演替，色氨酸含量增加，这也可能是膜污染物质的主要组分。EPS 中色氨酸类物质逐渐增加，而腐殖酸随进程逐渐被淘汰，说明色氨酸在颗粒污泥形成与稳定过程中起到重要作用。ZHU 等<sup>[28]</sup> 研究结果表明芳香族蛋白及色氨酸类物质在颗粒污泥形成起到重要作用，与本实验结果类似。

## 2.5 SNAD-MBR 启动过程中污泥性质与膜污染相关性分析

由以上结果可知，在 SNAD-MBR 启动过程中颗粒污泥性质指标发生不同程度地变化，而这些指标如何影响膜污染速率尚不清楚。为此，利用 SPSS 软件对污泥性质与膜污染速率间的相关性进行分析，具体结果由图 8 所示。可见，SVI 和  $SMP_p/SMP_c$  比与膜污染速率之间呈现正相关 ( $r_p > 0.7$ )，而 MLSS、EPS、SMP、EPS<sub>c</sub>、EPS<sub>p</sub>、SMP<sub>c</sub>、SMP<sub>p</sub> 及 EPS<sub>p</sub>/EPS<sub>c</sub> 比与膜污染速率呈现负相关性 ( $|r_p| > 0.4$ )。

1) MLSS、SVI 和 PSD 对  $F_r$  的影响。随着启动阶段推进，MLSS 质量浓度从  $10.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  逐渐升至  $16.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。有研究表明，MLSS 浓度增大会增加混合液的粘度，从而引起污泥在膜组件表面的附着与积累，导致过滤阻力显著增大<sup>[29]</sup>。而在本实验中，MLSS 质量浓度污泥增加以粒径增加为呈现形式，小颗粒物质含量相对减少，因此  $F_r$  降低。SVI 是污泥沉降性能及絮凝性能的主要指标，污泥沉降性能提高可以降低过滤阻力，提高泥水分离效率。PSD 能够显著影响膜渗透性，较小的 PSD 提高了絮体在膜表面沉积的概率，容易形成滤饼层阻力<sup>[30]</sup>。由图 8 可知，MLSS 质量浓度与  $F_r$  之间呈现负相关性 ( $r_p = -0.685$ ,  $P > 0.05$ )，SVI 值与  $F_r$  呈现较强正相关性 ( $r_p = 0.781$ ,  $P > 0.05$ )，PSD 与  $F_r$  呈现较弱负相关性 ( $r_p = -0.214$ ,  $P > 0.05$ )。这也进一步表明随着 MLSS 质量浓度升高、SVI 降低和 PSD 增大， $F_r$  下降，这主要是污泥粒径变大、污泥沉降性改善不易于在膜组件表面沉积的原因，这与宋志伟等<sup>[31]</sup> 的研究结果类似。

2) SMP 和 EPS 对  $F_r$  的影响。SMP 与 EPS 中的多糖、蛋白质类物质容易堵塞膜孔、进而使其易于沉积在膜组件表面，生成凝胶层，降低膜渗透性，并加速滤饼层的形成<sup>[32]</sup>。由图 7 可知，EPS、EPS<sub>c</sub>、EPS<sub>p</sub> 和 EPS<sub>p</sub>/EPS<sub>c</sub> 比与  $F_r$  呈现较弱负相关性 ( $r_p$  分别为 -0.750, -0.797, -0.731, -0.387,  $P > 0.05$ )，SMP、SMP<sub>c</sub>、SMP<sub>p</sub> 均与  $F_r$  呈现较强负相关性 ( $r_p$  分别为 -0.902, -0.901, -0.902,  $P < 0.05$ )，而  $SMP_p/SMP_c$  比与  $F_r$  呈现较强正相关 ( $r_p = 0.994$ ,  $P < 0.05$ )。这表明随着 EPS、SMP 含量增加， $F_r$  呈现下降趋势， $SMP_p/SMP_c$  比增加将提高  $F_r$ ，且  $SMP_p/SMP_c$  比是膜污染行为的主要因素。IORHEMEN 等<sup>[33]</sup> 认为在颗粒污泥体系中 SMP<sub>p</sub> 与膜污染之间呈现正相关性，这与本研究结果相似。可能是由于在颗粒污泥体系中，EPS 含量增加会促进污泥粒径增大，进而降低其在膜表面积累的概率，减缓了膜污染。此外，有研究表明，在颗粒污泥体系中，颗粒解体会释放大量的 EPS，加剧膜孔内部堵塞行为<sup>[34]</sup>。

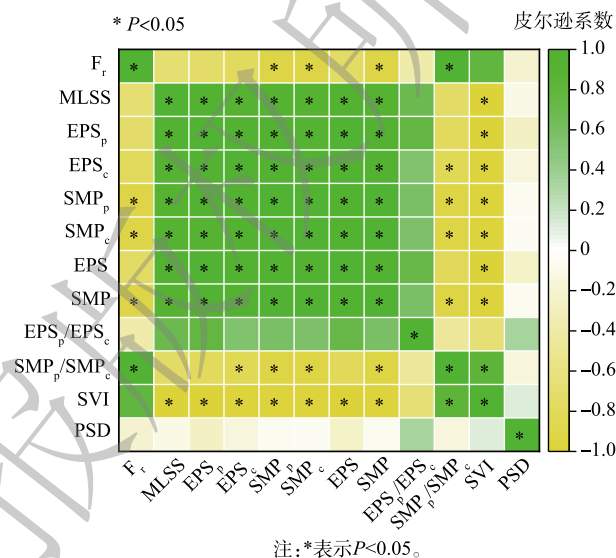


图 8 污泥性质与膜污染速率的皮尔逊相关性系数热图  
Fig. 8 The heat map of pearson correlation coefficients between sludge properties and membrane fouling rate



## 2.6 模型构建与验证

由污泥性质指标与膜污染速率的相关性分析结果可知, 污泥性质指标 (MLSS、SVI、PSD、SMP 及 EPS 等) 不同程度地影响着膜污染速率。其中  $SMP_p/SMP_c$  比与  $F_r$  相关性最强 ( $r_p=0.994$ ,  $P<0.05$ ), 因此,  $SMP_p/SMP_c$  比可作为  $F_r$  的指示性参数。通过  $SMP_p/SMP_c$  比与  $F_r$  进行线性拟合, 可以得到  $F_r$  预测模型:  $F_r=1.638SMP_p/SMP_c-1.398$ , 说明  $SMP_p/SMP_c$  比直接影响着膜污染行为, 并且  $SMP_p/SMP_c$  比越大, 膜污染速率越高。由图 9 可知, 实验数据与拟合模型差异较小, 也进一步表明该模型的适用性较强, 可以作为 SNAD-MBR 工艺启动过程中膜污染行为预测模型。

由以上结果可知, 在 SNAD-MBR 工艺启动过程中随着  $EPS_p/EPS_c$  比增大、SNAD 颗粒污泥形成及颗粒粒径增大, 且  $SMP_p/SMP_c$  比进一步降低可以有效减缓膜污染行为。因此, 在 SNAD-MBR 工艺启动过程中不同阶段强化颗粒污泥的形成、降低  $SMP_p/SMP_c$  比可以有效延长系统运行周期。在今后 SNAD-MBR 工艺启动及运行过程中, 可以考虑适当缩短 HRT、提高回流比等方式加速 SNAD 污泥颗粒化进程, 可以有效降低  $SMP_p/SMP_c$  比及膜污染速率, 从而进一步实现系统运行的持续维持。

## 3 结论

1) SNAD-MBR 工艺启动过程中, 颗粒污泥 MLSS 质量浓度逐渐升高, SVI 逐渐降低,  $EPS_p/EPS_c$  比由 2.435 增至 2.912, 1.5~2.0 mm 颗粒污泥逐渐向 2.0~2.5 mm 演变;  $F_r$  从由  $1.21 L \cdot (m^2 \cdot h^2 \cdot Pa)^{-1}$  下降至  $1.08 L \cdot (m^2 \cdot h^2 \cdot Pa)^{-1}$ , 这主要归因于污泥颗粒化程度增加。

2) FT-IR 和蛋白质二级结构分析表明, 蛋白质在颗粒形成过程中起到重要作用, 且蛋白质含量升高促进颗粒污泥疏水性增大; 3D-EEM 分析表明, 色氨酸类物质是颗粒污泥  $EPS_p$  和  $SMP_p$  的主要组分, 且在 SNAD 颗粒污泥形成过程中起到重要作用。

3) 颗粒污泥性质指标与  $F_r$  相关性分析表明,  $SMP_p/SMP_c$  比与  $F_r$  相关性最强 ( $r_p=0.994$ ,  $P<0.05$ );  $SMP_p/SMP_c$  比可作为预测  $F_r$  的指标参数, 通过拟合得到预测模型:  $F_r=1.638SMP_p/SMP_c-1.398$ 。

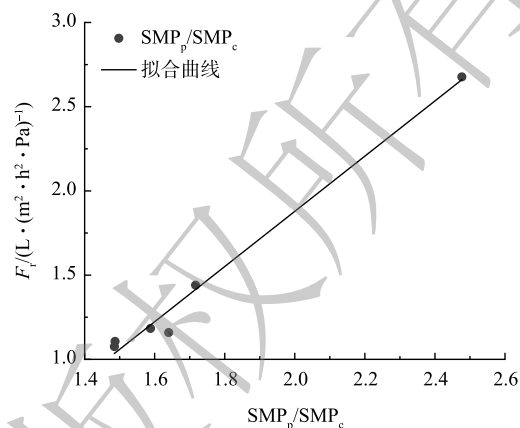


图 9 拟合结果与实验数据的关系

Fig. 9 Relationship between fitting results and experimental data

## 参考文献

- [1] LAN C J, KUMAR M, WANG C C, et al. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(9): 5514-5519.
- [2] XU D, YING S, WANG Y, et al. A novel SAD process: Match of anammox and denitrification[J]. *Water Research*, 2021, 193: 116874.
- [3] LI J, QIANG Z, YU D, et al. Performance and microbial community of simultaneous anammox and denitrification (SAD) process in a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 1064-1072.
- [4] ZHENG Z, HUANG S, BIAN W, et al. Enhanced nitrogen removal of the simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) biofilm reactor for treating mainstream wastewater under low dissolved oxygen (DO) concentration[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 213-220.
- [5] GAO D, LIU L, LIANG H, et al. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2011, 31(2): 137-152.
- [6] 范丹, 李冬, 梁瑜海, 等. 生活污水SNAD颗粒污泥快速启动及脱氮性能研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 8.
- [7] LI Z, XU X, SHAO B, et al. Anammox granules formation and performance in a submerged anaerobic membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 9-16.
- [8] LIU T, MA B, CHEN X, et al. Evaluation of mainstream nitrogen removal by simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a granule-based reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 973-981.
- [9] 张肖静, 李冬, 梁瑜海, 等. MBR-SNAD工艺处理生活污水效能及微生物特征[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(8): 87-91.
- [10] ZHOU M, SHI Q, WANG Y. Application of hydrophilic modified nylon fabric membrane in an anammox-membrane bioreactor: performance and fouling characteristics[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(4): 5330-5344.
- [11] XING F, WANG T, YUN H, et al. Start-Up and Operation of Anammox Process in a Granular Sludge Membrane Bioreactor (Gsmbr)[J]. Available at SSRN 4076081.
- [12] 郭佳. 升流式微氧反应器中MBR膜污染特征及机制研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [13] 国家环保局. 水和废水监测分析方法: 第四版[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 210-276.
- [14] VOLCKE E I P, PICIOREANU C, DE BAETS B, et al. The granule size distribution in an anammox - based granular sludge reactor affects the conversion —Implications for modeling[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(7): 1629-1636.
- [15] 张定定. 印染废水深度处理过程中污染物转化规律的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [16] WANG W, YAN Y, ZHAO Y, et al. Characterization of stratified EPS and their role in the initial adhesion of anammox consortia[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115223.
- [17] CAMPO R, LUBELLO C, LOTTI T, et al. Aerobic Granular Sludge-Membrane BioReactor (AGS-MBR) as a Novel Configuration for Wastewater Treatment and Fouling Mitigation: A Mini-Review[J]. *Membranes*, 2021, 11(4): 261.
- [18] LI J, LIU Y, LI X, et al. Reactor performance and membrane fouling of a novel submerged aerobic granular sludge membrane bioreactor during long-term operation[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2019, 9(1): 1-9.
- [19] ANJUM F, KHAN I M, KIM J, et al. Trends and progress in AnMBR for domestic wastewater treatment and their impacts on process efficiency and membrane fouling[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 21: 101204.
- [20] YAN L, LIU Y, WEN Y, et al. Role and significance of extracellular polymeric substances from granular sludge for simultaneous removal of organic matter and ammonia nitrogen[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 460-466.
- [21] ZHU L, DAI X, ZHOU J, et al. The stability of aerobic granular sludge under 4-chloroaniline shock in a sequential air-lift bioreactor (SABR)[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 126-130.
- [22] LIN Y, LIAO Y, YU Z, et al. A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 151: 190-198.
- [23] YIN C, MENG F, CHEN G H. Spectroscopic characterization of extracellular polymeric substances from a mixed culture dominated by ammonia-oxidizing bacteria[J]. *Water Research*, 2015, 68: 740-749.
- [24] SUH H H, KWON G S, LEE C H, et al. Characterization of bioflocculant produced by *Bacillus* sp. DP-152[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1997, 84(2): 108-112.
- [25] JIA F, YANG Q, LIU X, et al. Stratification of extracellular polymeric substances (EPS) for aggregated anammox microorganisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3260-3268.
- [26] HOU X, LIU S, ZHANG Z. Role of extracellular polymeric substance in determining the high aggregation ability of anammox sludge[J]. *Water Research*, 2015, 75: 51-62.
- [27] FANG F, YANG M M, WANG H, et al. Effect of high salinity in wastewater on surface properties of anammox granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 366-375.
- [28] ZHU L, ZHOU J H, LV M L, et al. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE[J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 26-32.

- [29] WANG B B, PENG D C, HOU Y P, et al. The important implications of particulate substrate in determining the physicochemical characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge[J]. *Water Research*, 2014, 58: 1-8.
- [30] SHEN L, LEI Q, CHEN J R, et al. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: Impacts of floc size[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 328-334.
- [31] 宋志伟, 曹雯雯, 王秋旭, 等. 好氧颗粒污泥对膜生物反应器污泥性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3725-3730.
- [32] IORHEMEN O T, HAMZA R A, TAY J H. Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 9-24.
- [33] IORHEMEN O T, HAMZA R A, ZAGHLOUL M S, et al. Aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Extracellular polymeric substances (EPS) analysis[J]. *Water Research*, 2019, 156: 305-314.
- [34] 疏童. 浸没式膜生物反应器处理番茄酱加工废水及膜污染研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.

(责任编辑: 曲娜)

## Changes in granular sludge characteristics and their effects on membrane fouling during start-up of SNAD-MBR process

WANG Zhaozhao<sup>1,2,3</sup>, ZHU Shuhao<sup>1,2,3</sup>, WU Xinjuan<sup>1,2,3</sup>, AN Ning<sup>1,2,3</sup>, MA Lei<sup>1,2,3</sup>, LI Simin<sup>1,2,3,\*</sup>

1. Hebei Technology Innovation Center of Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, China; 2. Handan Key Laboratory of Water Utilization Technology, Handan 056038, China; 3. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

\*Corresponding author, E-mail: a17831917609@163.com

**Abstract** The simultaneous nitrification, anammox, and denitrification (SNAD) process was started up using an upflow microaerobic sludge bed-membrane bioreactor to investigate the dynamic changes of granular sludge properties and membrane fouling behavior, and assess the correlation between granular sludge properties and membrane fouling rate by the statistical principle. The results showed that during SNAD start-up process as shifting from anaerobic ammonium oxidation (Anammox) and completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) processes, the mixed liquor suspended solids (MLSS), extracellular polymeric substances (EPS), soluble microbial production (SMP) and  $EPS_p/EPS_c$  ratio of granular sludge showed increasing trends, whereas  $SMP_p/SMP_c$  ratio and sludge volume index (SVI) decreased gradually; Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) spectra analysis results showed that the protein hydrophobicity of granular sludge increased gradually, and tryptophan-like substances played important roles in sludge granulation. In addition, the membrane fouling rate decreased from  $1.21 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^2 \cdot \text{Pa})^{-1}$  to  $1.08 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h}^2 \cdot \text{Pa})^{-1}$ , which was mainly owing to the increased the particle size of granular sludge resulted from the increased  $EPS_p/EPS_c$  ratio; statistical results further revealed that, compared with other granular sludge parameters (MLSS, SVI, EPS and SMP),  $SMP_p/SMP_c$  ratio had a stronger positive correlation with membrane fouling rate;  $SMP_p/SMP_c$  ratio could be used as a prediction parameter of membrane fouling rate, and the corresponding prediction was  $F_r = 1.638SMP_p/SMP_c - 1.398$ .

**Keywords** SNAD process; granular sludge; membrane bioreactor; sludge properties; membrane fouling