

污水处理与回用

顾旭, 余思成, 陈志豪, 等. 硫自养动态膜生物反应器脱氮性能及其膜污染行为[J]. 净水技术, 2025, 44(7): 78-86, 114.

GU X, YU S C, CHEN Z H, et al. Nitrogen removal performance and membrane fouling behavior of sulfur autotrophic dynamic MBR[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(7): 78-86, 114.

硫自养动态膜生物反应器脱氮性能及其膜污染行为

顾旭¹, 余思成², 陈志豪¹, 蒲映霏¹, 程 鸿³, 王 静⁴, 周忠波^{1,*}

(1. 西南大学资源环境学院环境科学与工程系, 重庆 400715; 2. 重庆市万州区棕花两山生态农业发展股份合作社, 重庆 404042; 3. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 4. 长江生态<湖北>科技发展有限公司, 湖北武汉 430015)

摘 要 【目的】 当前我国水体硝酸盐污染问题依然存在, 不仅导致水体富营养化现象频发, 还潜在危害了人体健康, 因此, 此研究旨在有效解决含氮水体污染问题。【方法】 试验将单质硫粉自养脱氮工艺与重力流动态膜生物反应器技术相结合, 考察不同水力停留时间(HRT)下该耦合系统的脱氮性能与膜污染特性。【结果】 在硫粉/污泥初始比为4、进水 NO_3^- -N 约为 22 mg/L 时, HRT 由 12 h 缩短至 4 h, NO_3^- -N 的去除率在短时间内均能达到 100%。然而, 当 HRT 为 2 h 时, 反应器的运行效果开始变差, NO_3^- -N 去除率明显下降, NO_2^- -N 积累现象严重。整个运行过程中, 跨膜压差从 0 最大升至 1 470 Pa, 比较上清液与出水中污染物浓度差发现, 动态膜对 NO_3^- -N 的二次去除性能显著, 说明动态膜已形成且具有较好的代谢活性。通过扫描电镜对动态膜结构观察可知, 大量杆菌和硫粉黏附着的丝状菌在动态膜网孔内累积, 最终造成了严重的不可逆膜污染。【结论】 此研究提出的硫自养动态膜生物反应器具有较高的脱氮性能和抗冲击负荷能力, 研究结果有望为绿色低碳污水脱氮技术的开发提供一定技术支撑。

关键词 膜生物反应器(MBR) 硫自养反硝化 动态膜反应器 水力停留时间(HRT) 膜污染 悬浮污泥

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)07-0078-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.07.009

Nitrogen Removal Performance and Membrane Fouling Behavior of Sulfur Autotrophic Dynamic MBR

GU Xu¹, YU Sicheng², CHEN Zhihao¹, PU Yingfei¹, CHENG Hong³, WANG Jing⁴, ZHOU Zhongbo^{1,*}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Wanzhou District Zonghua Two Mountains Ecological Agriculture Development Cooperative, Chongqing 404042, China;

3. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

4. Chang Jiang Ecology <Hubei> Technology Development Co., Ltd., Wuhan 430015, China)

Abstract [Objective] Recently, nitrate contamination still exists in water bodies in China, which not only leads to frequent eutrophication, but also potentially endangers human health. Therefore, this study aims to effectively address nitrogen-containing water pollution issues. [Methods] In the experiment, autotrophic denitrification process of elemental sulfur powder was combined with

[收稿日期] 2024-03-31

[基金项目] 2021 年国家重大水利工程建设基金(三峡后续工作)(Z165070000005); 重庆市自然科学基金(CSTC2021JCYJMSXMX0399, CSTB2022NSCQ-BHX0038); 西南大学大学生创新训练计划(202210635113); 重庆市万州科技计划(wzstc20210309)

[作者简介] 顾旭(2003—), 女, 研究方向为水污染控制技术, E-mail: guxuswu21@163.com。

[通信作者] 周忠波(1986—), 男, 教授, 研究方向为污水生物处理与资源化, E-mail: zhouzhongbo_1986@163.com。

gravity-driven dynamic membrane bioreactor technology to investigate the denitrification potential and membrane fouling behavior of the coupling system at different hydraulic retention times (HRTs). [Results] When the initial sulfur powder/sludge ratio was 4 and the influent NO_3^- -N was approximately 22 mg/L, the HRT was shortened from 12 h to 4 h, and the removal rate of NO_3^- -N reached 100% in a short time. However, when the HRT was 2 h, the operating effect of the reactor began to deteriorate, the NO_3^- -N removal rate decreased significantly, and the accumulation of NO_2^- -N was serious. During the whole operation, the transmembrane pressure difference increased from 0 to 1 470 Pa. Meanwhile, the disparity in pollutant concentration between supernatant and effluent revealed that the dynamic membrane exhibited notable secondary removal performance of NO_3^- -N, indicating that the dynamic membrane had formed stably and had good metabolic activity. The observation of dynamic membranes at different stages by scanning electron microscopy showed that a large number of bacilli and filamentous bacteria adhering to the sulphur powder accumulated within the dynamic membrane mesh, ultimately resulting in severe irreversible membrane contamination. [Conclusion] The sulfur-autotrophic dynamic membrane bioreactor proposed in this study demonstrates high denitrification performance and resilience to shock loads. The findings are expected to provide a certain technological foundation for the development of green and low-consumption wastewater denitrification technologies.

Keywords membrane bioreactor (MBR) sulfur autotrophic denitrification dynamic membrane reactors hydraulic retention time (HRT) membrane fouling suspended sludge

随着工业技术的快速发展以及含氮肥料的过度使用,大量含氮污水被排入天然水体,打破了氮循环系统的平衡,损害了水体生态系统。因此,探究一种高效低耗的脱氮工艺成为当下亟待解决的问题,同时也是缓解我国水体富营养化的重要途径之一^[1]。目前,去除水体硝酸盐主要有物化法和生物法^[2-3]。物化法主要包括物理吸附,其存在吸附饱和后效果变差的问题^[4];而离子交换的选择性难以保证^[5];另外,反渗透、电渗析^[6]的成本太高。生物法中异养反硝化技术由于需外加碳源大大增加了处理成本和工艺的复杂性,进而也受到一定限制。相比之下,自养反硝化技术具有产泥量低、处理效率高等优势^[3],尤其硫自养反硝化工艺备受关注。其中,单质硫价格低廉、无毒无害,可作微生物载体^[7],在硫自养反硝化微生物作用下,以硫源作为电子供体,将 NO_3^- -N 还原为 N_2 ^[8]。然而,硫自养反硝化菌比生长率较低,在反应器内很难保持较高的生物量,导致其耐冲击负荷较低。近年来,硫基反硝化与膜生物反应器 (MBR) 相结合的方法备受关注^[9]。研究者们^[10-12]均证实硫自养 MBR 脱氮效果显著,但膜污染问题普遍存在,很大程度上限制了其推广应用。而动态膜生物反应器 (DMBR) 工艺则采用价格低廉的大孔径膜材料(纱网、无纺布等)替代 MBR 工艺中的微滤/超滤膜^[13],通过污泥或其他物料在“膜”表面形成“二次过滤膜”从而减缓膜污染,且膜材料成本大幅降低^[14]。因此,鉴于国内外关于单质硫自养反硝化与 DMBR 工艺结合的相关研究甚少,本试

验采用一种新型的厌氧重力流 DMBR 与硫自养反硝化脱氮过程相结合,拟通过缩短水力停留时间 (HRT) (12、8、4、2 h) 探究不同水力负荷对系统运行性能和污泥性质的影响,并进一步探讨动态膜的形成及其性能,相关研究结果有望为绿色低碳污水脱氮技术的开发提供一定技术支撑。

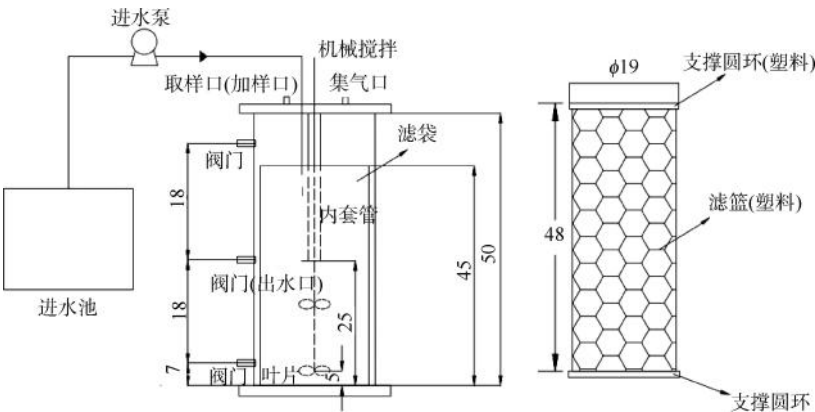
1 材料与方法

1.1 反应装置

反应装置为圆柱体(图1),内径为 20 cm,高为 50 cm,容积为 15.7 L。反应器内放置有圆柱形的膜组件,采用 1 000 目(孔径为 13 μm)尼龙网制成,外部用 0.8 cm 网孔的塑料滤篮作为膜组件的支撑材料。膜池有效体积为 10.17 L,有效过滤膜面积为 0.23 m^2 。反应器内部正中央设置有机搅拌,以混合污泥溶液和减轻膜污染。在反应器侧壁中间安装有出水阀门,污水从内部进入反应器并发生反应后,透过尼龙网动态膜并汇集到出水口实现污水的处理。

1.2 试验材料

本试验进水采用合成配水,其主要成分为 NaNO_3 、 K_2HPO_4 、 NaHCO_3 、微量元素,质量浓度分别为 134、2、1 000、1 mg/L。其中微量元素的组成为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaMnO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 H_3BO_3 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,质量浓度分别为 0.50、0.12、0.25、0.38、0.26、0.08、0.18、0.88、0.12、0.26 mg/L。本文中污泥来自实验室培养的活性污泥,投



注:图中单位为 cm。
图 1 (a) 厌氧重力流 DMBR;(b) 膜组件

Fig. 1 (a) Anaerobic Gravity-Driven DMBR; (b) Membrane Module

加量为 1.5 g TSS/L(TSS 为悬浮固体浓度)。硫粉采用化学硫(纯度为 99.9%,科隆,成都),粒径为 50~100 μm。另外,通过前期试验研究了不同硫粉/污泥比对动态膜的过滤性能影响,结果显示,硫粉/污泥比为 4 的污泥混合液具有最佳的过滤性能。

1.3 运行条件

反应器运行参数如表 1 所示,前期通过曝入氮气制造厌氧环境。全过程在室温下运行,机械搅拌转速为 20 r/min,采用连续进水,进水泵由液位计控

制,出水采用重力流膜过滤出水,进水 pH 值为 7.91±0.07。用注射器向加样口内在第 1 d 添加污泥,第 4 d 投入硫粉,第 20 d 补加硫粉/污泥比为 4 的混合液,通过控制进水泵连续缩短 HRT(12、8、4、2 h)并更换集气袋,监测膜通量和液位变化。当膜内部上清液与外部出水的液位差(ΔH)达到 14 cm 左右,即膜污染严重,停止进水。此时可增加机械搅拌转速至 50 r/min,直至 ΔH 降为 0,恢复低速搅拌,并打开进水泵重新运行。

表 1 反应器运行条件
Tab. 1 Operation Conditions of the Reactor

运行阶段	运行天数/d	理论膜通量/[L·(m ² ·h) ⁻¹]	进水 NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	HRT/h	水力负荷/[L·(m ² ·h) ⁻¹]
R1	0~13	2.4~3.8	22±2	12	2~4
R2	14~23	3.6~5.6	22±2	8	4~6
R3	24~33	7.1~11.3	22±2	4	7~11
R4	34~43	14.2~25	22±2	2	14~25
R5	44~52	2.4~2.8	22±2	12	2~4

1.4 悬浮污泥反硝化活性测定

从反应器里收集 90 mL 悬浮污泥,采用普通定性滤纸对其进行过滤,用纯水将滤纸表面截留的污泥冲洗至蓝盖瓶中并加入纯水定容到 100 mL。添加一定量的 NO₃⁻-N 使其初始质量浓度为 30 mg/L 左右,对蓝盖瓶进行曝氮气操作,维持瓶内厌氧环境。最后,在固定的时间对溶液中的 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 浓度进行测定,并通过式(1)计算污泥的比反硝化速率(SDNR)。

$$S_{SDNR} = \frac{\Delta C_{NO_3^- - N^*}}{\Delta t \times T_{TSS}}$$

(1)

其中:S_{SDNR}——SDNR 值,mg/(g TSS·h);

$C_{NO_3^- - N^*}$ ——校正后的 NO₃⁻-N 质量浓度,mg/L;
 T_{TSS} ——TSS 质量浓度,mg/L;
 t ——时间,h。

由于 1 g NO₂⁻-N 还原为 N₂ 与 0.6 g NO₃⁻-N 还原为 N₂ 需要相同数量的电子,因此 NO₃⁻-N 浓度需要由式(2)校正。

$$\Delta C_{NO_3^- - N^*} = \Delta C_{NO_3^- - N} + 0.6 \Delta C_{NO_2^- - N}$$

(2)

其中: $C_{NO_3^- - N}$ ——NO₃⁻-N 质量浓度,mg/L;
 $C_{NO_2^- - N}$ ——NO₂⁻-N 质量浓度,mg/L。

1.5 厌氧动态膜的特征分析

膜通量计算如式(3),跨膜压差(TMP)计算如式(4)。

$$J = \frac{Q}{A_M} \quad (3)$$

$$T_{TMP} = \Delta H \times 9.81 \times 1\,000 \quad (4)$$

其中: J ——膜通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

Q ——出水流量, m^3/s ;

A_M ——膜有效面积, m^2 ;

ΔH ——液位差, cm ;

T_{TMP} ——TMP, Pa 。

膜阻力测定采用串联阻力模型,计算如式(5)。

$$R = \frac{T_{TMP}}{\mu J} \quad (5)$$

其中: μ ——上清液的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

R ——跨膜阻力, m^{-1} 。

总阻力计算如式(5)。

$$R_t = R_m + R_c + R_b + R_f \quad (6)$$

其中: R_t ——总阻力, m^{-1} ;

R_m ——膜本身阻力, m^{-1} ;

R_c ——滤饼层阻力, m^{-1} ;

R_b ——孔隙被堵塞阻力, m^{-1} ;

R_f ——物理不可清除的有机物结合污染阻力, m^{-1} 。

膜表面的形态形貌观察采用扫描电子显微镜(SEM):在反应器运行52 d后将膜组件去除并从膜上切下代表性的圆形样品(直径为50 mm),用纯水冲洗后再用0.3%的NaClO溶液浸泡12 h。在每个清洗步骤之后,用2.5%戊二醛在室温下固定6 h,然后在不同体积分数的乙醇溶液(30%、50%、70%、80%、90%和100%)中逐级脱水。最后,在真空冷冻器冷冻干燥24 h后置于干燥皿中保存,用纳米金颗粒溅射涂覆样品,使用SEM(SU3500, Hitachi, Japan)观察样品形态形貌。

1.6 其他分析方法

对进水、上清液和出水进行取样, NO_3^- -N浓度采用紫外分光光度法、 NO_2^- -N浓度采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、胞外聚合物(EPS)采用Adav等^[15]所述的加热方法提取、多糖含量采用苯酚-硫酸法^[16]、蛋白质含量采用Folin-酚试

剂结合法^[17]、pH采用便携式pH计(Mettler Toledo FE20K)、TSS采用重量法测定;集气袋中的气体成分分析通过气相色谱仪(安捷伦, 7890a)进行测量,体积通过湿式气体流量计(北京金志业仪器设备有限公司, LMF-1)测量;从每个阶段取适当量样本(包括纯硫粉与反应器污泥微生物)使用光学显微镜(澳普UY203i)进行明场观察。

2 结果与讨论

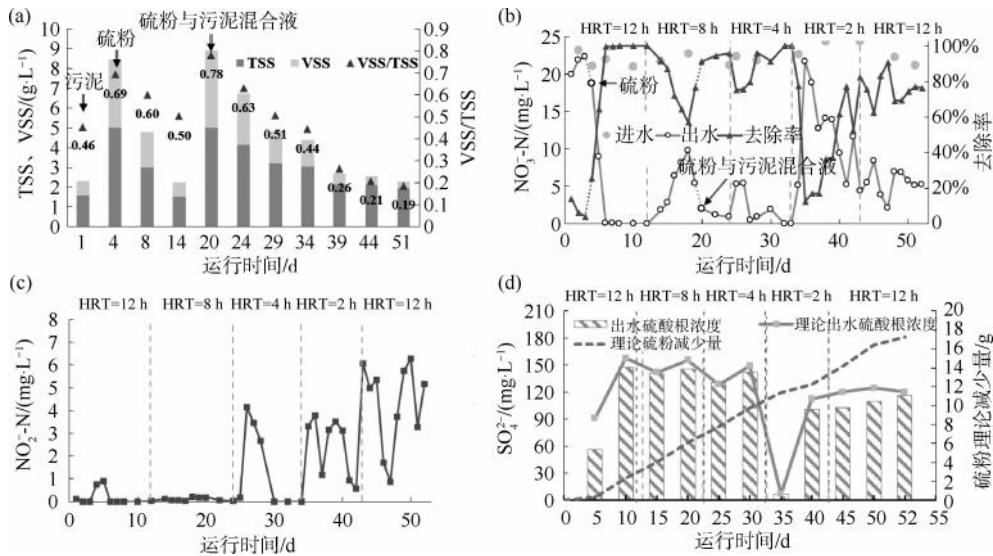
2.1 反应器运行性能

图2(a)为系统中悬浮污泥的浓度变化。在运行初期,系统中TSS下降较快,在第14 d时仅剩1.5 g TSS/L,可能原因:(1)在制造厌氧环境时,过度曝气导致悬浮污泥和硫粉从膜孔隙流失;(2)长期在低碳氮比(C/N)情况下运行导致活性污泥中大量异养微生物衰亡。因此,在第20 d重新补充硫粉/污泥为4的混合液至反应器中,此时TSS恢复至5 g TSS/L。但随着反应器水力负荷的提升,系统中TSS呈现明显下降趋势,这与其中硫粉不断被用于反硝化过程有密切关系。

由图2(b)可知在运行初期(1~3 d),未添加硫粉之前,出水 NO_3^- -N平均质量浓度维持在21.37 mg/L,去除率仅为8.0%±5.3%,说明在微生物内源代谢作用下反硝化作用很弱。在第4 d,向反应器中投入对应量硫粉后,出水 NO_3^- -N质量浓度开始迅速降低,在第6 d时已减少至0.07 mg/L,去除率可达100%,且由图2(c)可知,几乎没有 NO_2^- -N积累。随后,在HRT缩短至8 h或4 h初期,出水 NO_3^- -N浓度均呈现增加趋势,去除率有所下降,持续运行5~7 d后去除率即可达100%。然而,当HRT缩短为2 h时,反应器 NO_3^- -N去除率明显变差,最低仅为12.51%;同时, NO_2^- -N积累现象严重,质量浓度最高时达到6.08 mg/L。推测其原因:前者是HRT过短,进水中的污染物在反应器内还未被充分反应,电子供体利用率偏低^[18-19];后者是亚硝酸盐还原酶活性被抑制,导致硝酸盐还原速率大于亚硝酸盐还原速率^[19]。此后,将HRT再次调回至12 h时,反应器中的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N浓度均无法降低至之前的水平,可能与悬浮污泥中硫粉被大量消耗有关,如图2(d)所示,在运行后期硫粉减少量已达到17.28 g。

在反硝化时会产生 SO_4^{2-} , 每 1 g NO_3^- -N 被还原为 N_2 产生约 7.5 g SO_4^{2-} , 少于硫基人工湿地 (9.92 g SO_4^{2-})^[20]。由图 2(d) 可知, 启动初期单质硫自养反硝化作用还未显现^[21], 出水 SO_4^{2-} 浓度明显低于理论值, 之后除 HRT 为 2 h 时略有偏差其余整个过程均始终接近理论值, 同样也说明反应器运行较为稳定。与 Yang 等^[22] 的研究结果不同, 试验过程并未

观察到出水 SO_4^{2-} 浓度高于理论值的现象, 这主要与不同进水中的溶解氧 (DO) 含量不等有关, 也不排除一部分 NO_3^- -N 是通过异养反硝化去除从而减少了 SO_4^{2-} 的生成, 但这在加入适量有机碳的硫自养反硝化系统中更为常见^[23]。Qiu 等^[24] 研究表明, 硫歧化现象会促进硫酸盐的积累, 故可初步判断本反应器中硫歧化现象并不明显。



注: VSS—挥发性悬浮固体。

图 2 在不同运行时间下反应器中 (a) 悬浮污泥浓度; (b) NO_3^- -N; (c) NO_2^- -N; (d) SO_4^{2-} 的变化

Fig. 2 Changes of (a) Suspended Sludge Concentration; (b) NO_3^- -N; (c) NO_2^- -N; (d) SO_4^{2-} in the Reactor at Different Operation Time

反应器在进行反硝化时, 大量 NO_3^- -N 转换为 N_2 , 少量会被还原为 N_2O 。由表 2 可知, N_2O 的排放浓度随着 HRT 缩短而增加。这与 Wang 等^[25] 的研究结果相似: HRT 从 24 h 缩短到 6 h 时, N_2O 质量浓度平均从 70 $\mu\text{g/L}$ 上升到 150 $\mu\text{g/L}$ 。据报道^[26], 电子供体的不足时很可能使 NO_2^- -N 还原为 NO 而非 N_2O 或 N_2 。

表 2 不同水力负荷条件下 N_2O 积累情况

Tab. 2 Accumulation of N_2O under Different Hydraulic Loadings

运行阶段	$\text{N}_2\text{O}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	N_2O 体积/L	N_2O 质量与 NO_3^- -N 被还原质量比
R1	25.47	1.37	1.13%
R2	26.36	4.28	2.87%
R3	71.33	5.50	5.08%
R4	454.07	3.09	10.96%
R5	10.71	1.75	0.69%

2.2 悬浮污泥反硝化活性变化

反应器运行期间, 以 NO_3^- -N 为基质进行了悬浮污泥反硝化活性试验。如图 3 所示, 随着时间推进, 污泥的硫自养反硝化活性不断增加, 说明微生物逐渐适应了新的环境。但在第 20 d 时重新添加了新的污泥和硫粉混合液, 导致 SDNR 从 2.06 $\text{mg}/(\text{g TSS}\cdot\text{h})$ 降低至 1.36 $\text{mg}/(\text{g TSS}\cdot\text{h})$ 。同样地, 观察到在反应器持续运行一段时间后 (第 29 d) 污泥活性又回升至 2.12 $\text{mg}/(\text{g TSS}\cdot\text{h})$ 。然而, 当 HRT 缩短至 2 h 时, 污泥活性降低至 1.43 $\text{mg}/(\text{g TSS}\cdot\text{h})$, 且即使在 HRT 再次恢复到 12 h 时, 其活性仍仅为 0.58 $\text{mg}/(\text{g TSS}\cdot\text{h})$ 。前者说明 HRT 过低, 水力负荷过高会影响污泥的活性, 后者主要与悬浮污泥中硫粉含量过低有关, 两者均与图 2 中的结果吻合。

2.3 悬浮污泥的结构形态变化

如图 4 所示, 反应器运行初期, 污泥絮体与硫粉

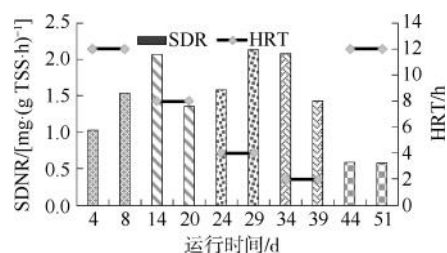


图3 悬浮污泥的活性试验中 SDNR 变化

Fig. 3 Variation of SDNR in Suspended Sludge Activity Experiments
颗粒各自较为独立分散[图 4(b)、图 4(e)]。随着反应器持续运行,硫颗粒表面慢慢形成了生物膜或

与污泥絮体黏附一起[图 4(c)、图 4(f)],最终形成了较为完整的絮体微生物包裹硫粉的结构[图 4(g)~图 4(l)]。另外,在运行后期也发现了丝状菌的大量繁殖[图 4(k)、图 4(l)]。进一步,通过测量不同水力负荷下硫粉颗粒直径发现,其粒径大小逐渐降低,从起初的 $(81.75 \pm 11.47) \mu\text{m}$ 减少至 $(38.6 \pm 17.22) \mu\text{m}$,且在最后运行阶段悬浮污泥中主要由絮体微生物构成[图 4(i)],硫粉被大量消耗,这也再一次证实反应器在运行末期污泥反硝化活性和反应器脱氮效率降低的现象。

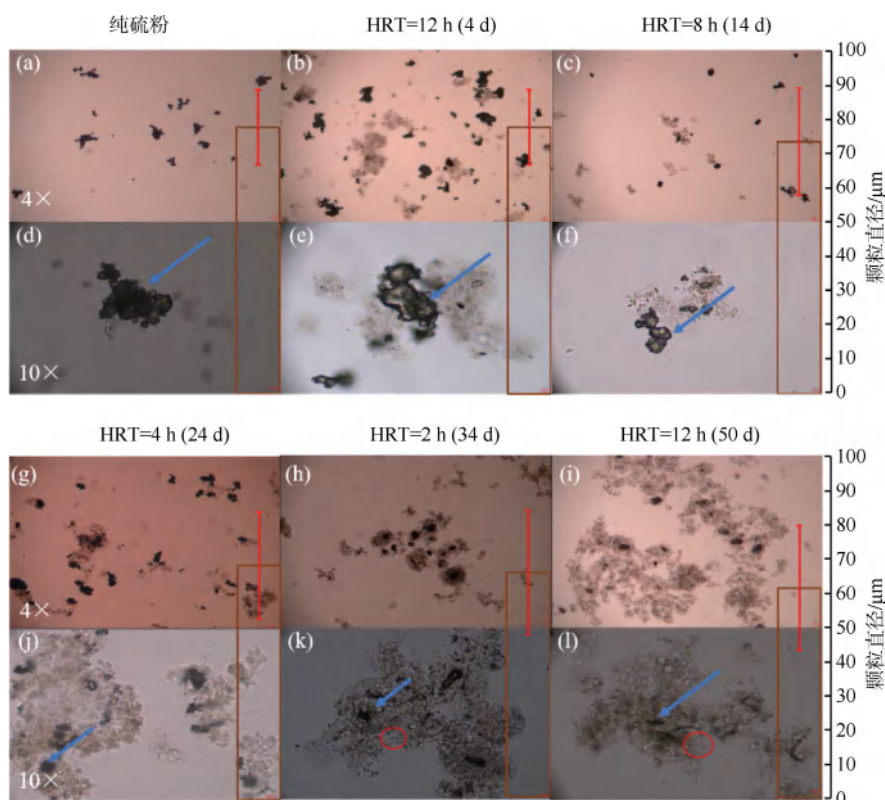


图4 不同水力负荷下悬浮污泥形态变化的光学显微镜图和硫粉颗粒直径变化的平均值

Fig. 4 Optical Microscope Images of Suspended Sludge Morphology Changes and Averages of Sulfur Particle Diameter Changes under Different Hydraulic Loadings

2.4 动态膜的形成与过滤性能

如图 5 所示,在 HRT 为 12 h 时,实际通量与理论通量一致,TMP 值为 0,说明此时膜还未被污染。在 HRT 为 8 h 时,膜通量开始降低,TMP 开始上升,并以 2.4 Pa/h 的速率增长,膜污染逐渐增加。随着反应器运行,实际通量偏离理论通量的程度越来越大,说明膜污染愈加严重。当 HRT 缩短至 2 h 时渗透通量超过 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,膜污染急剧增加,TMP 陡然上升。这一结果与 Sahinkaya 等^[10]的研究结论

一致,即当渗透通量超过 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,膜污染现象非常明显。当 TMP 上升到 1400 Pa 左右时,关闭进水,待液位恢复后再次启动运行。显然,所在阶段 TMP 的增长速率随运行次数的增加而逐渐上升,可高达 1167.8 Pa/h (对应 TMP 升至 1470 Pa),说明较高的通量会导致较短的膜运行周期^[2-3,27-28]。为此,将 HRT 恢复至 12 h,但 TMP 增长速率依然高于反应器运行初期,达到 5.3 Pa/h ,说明膜材料表面已经形成了稳定的动态膜污染层。

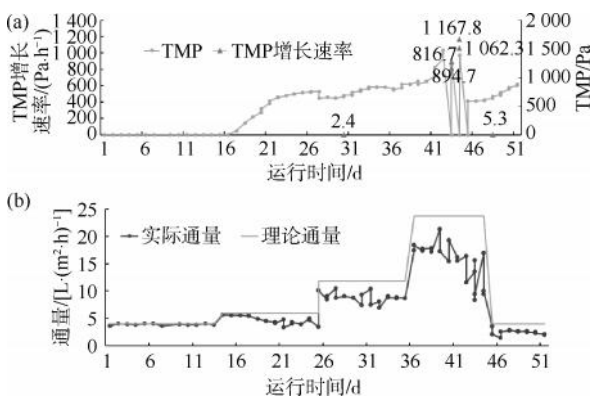


图5 不同水力负荷下(a)TMP;(b)膜通量的变化
 Fig. 5 Variation Curves of (a) TMP; (b) Flux under Different Hydraulic Loadings

2.5 动态膜对污染物的二次去除性能

由图6(a)所示,上清液 NO_3^- -N 浓度始终高于出水 NO_3^- -N 浓度,说明动态膜具有物理拦截与生物降解转化能力且 NO_3^- -N 的二次去除率最高可达 62.45%。同时,上清液和出水的 NO_3^- -N 浓度差距

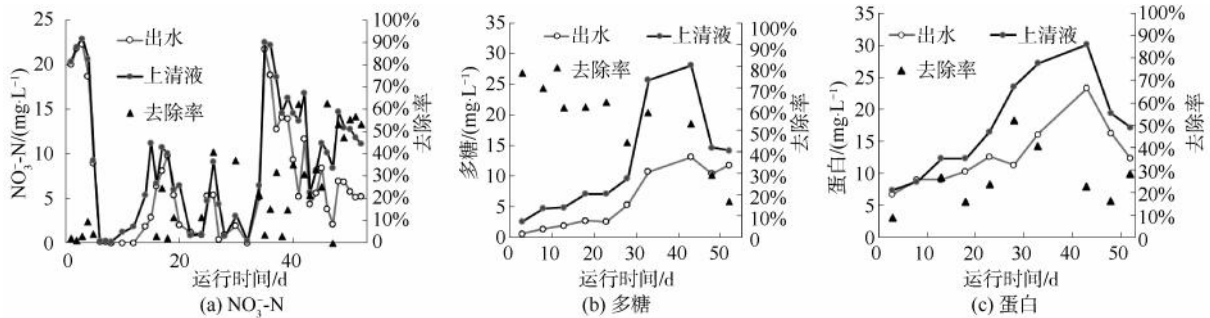


图6 不同水力负荷阶段上清液、出水水质和去除率变化

Fig. 6 Changes of Supernatant, Effluent Quality and Removal Rates at Different Hydraulic Loading Stages

2.6 动态膜膜表面污染层结构与形态

如图7所示,原始膜具有清晰的孔隙和光滑的表面[图7(b)]。但膜被污染后,大量的杆状菌和部分硫粉附着在交织的丝状菌表面,形成了厚而致密的动态膜[图7(h)]。Ucar 等^[31]的试验结果也发现在硫自养反硝化 MBR 中脱硝杆菌为优势菌种。进一步,膜表面的滤饼层经物理清洗后大部分污染物被去除,这与 R_c 在过滤阻力中起主要作用(占比为 80.8%)相吻合,但仍然有少量的孔隙被丝状菌黏附着[图7(j)~图7(l)],这表明少部分支撑网孔隙中的生物膜能够抵御物理清洗,是 R_b 和 R_t 的重要组成部分。将膜浸泡在 0.3% 的次氯酸钠溶液中 12 h 后,膜孔隙中剩余的污染物明显被去除。此时,将 SEM 放大到 3 000 倍,仍观察到部分污染物

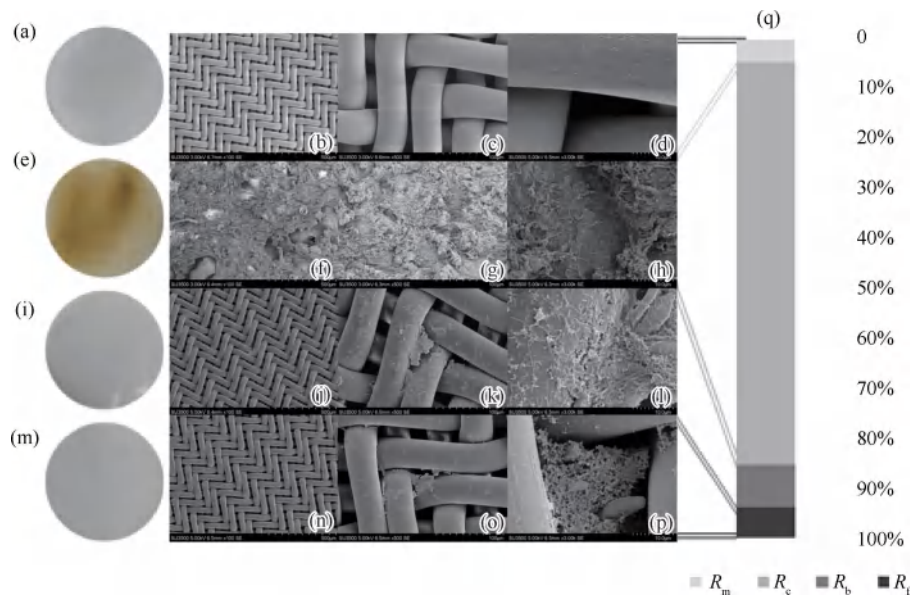
总体上随着运行时间逐渐扩大,说明动态膜逐渐形成,并展现出对污染物越来越强的二次去除性能^[29],且在系统运行后期冲击负荷不断提升的情况下其作用性能愈发关键。由图6(b)、图6(c)可知,多糖跨膜去除率为 $48.56\% \pm 20.11\%$,蛋白跨膜去除率为 $17.50\% \pm 20.11\%$,说明动态膜对于有机物的去除效果一般,这与 Yang 等^[13]研究结论性质相似。但其在 HRT 为 2 h 时多糖和蛋白的去除率(0 和 6.9%)明显弱于本研究,这主要归因于 DMBR 中所用膜材料的差异,本研究中使用的尼龙网孔径($13 \mu\text{m}$)远小于 Yang 等^[13]所采用的($75 \mu\text{m}$)。进一步,通过计算得出膜表面滤饼层多糖量为 $1.98 \text{ mg}/(\text{g TSS})$,蛋白量为 $16.81 \text{ mg}/(\text{g TSS})$,多糖/蛋白比例为 1 : 9。与悬浮污泥中的多糖与蛋白比(1 : 5)相比,推测其原因可能主要是动态膜滤饼层中的微生物释放了大量蛋白^[30],同时也说明动态膜在二次去除污染物时存在一定生物降解。

残留在膜孔道内部[图7(n)~图7(p)],这可能是不可去除有机结合污染阻力 R_t 的主要组成部分。总体上,膜表面动态膜的形成对于污染物的强化去除起到了关键作用,但其在基膜尼龙网的网孔内部的大量堆积导致了不可逆的膜污染。

3 结论

(1)单质硫自养反硝化工艺与 DMBR 相结合具有良好的脱氮性能。当 HRT 从 12 h 降至 4 h 时,其脱氮效率均可达 100%。当 HRT 进一步缩短至 2 h 时,悬浮污泥活性持续降低,脱氮率下降。

(2)随着反应器运行,动态膜逐渐形成,对污染物具有较好的二次去除性能,但同时也加剧了膜污染。在 HRT 为 2 h 时 TMP 增长速率高达 1167.8 Pa/h ,即使 HRT 恢复至 12 h 时 TMP 增长也高于运



注:(a)~(d)为原始膜,(e)~(h)为纯水冲洗前,(i)~(l)为纯水冲洗后,(m)~(p)为浸泡在0.3%的NaClO溶液后;(q)为膜材料阻力分布。

图7 膜材料阻力分布(右)及试验结束后不同状态下动态膜的SEM图(左)

Fig. 7 Resistance Distribution of Membrane Materials (Right) and SEM Diagram of Dynamic Membrane in Different States after the Test (Left)

行初期。

(3)结合SEM图像观察,大量杆状菌和部分硫粉附着在丝状菌表面形成动态膜,存在物理清洗不可去除的膜污染,这是造成后期反应器膜污染加剧的重要原因。

综上,本文提出的硫自养DMBR具有较高的脱氮性能和抗冲击负荷能力,系统中动态膜的作用性能和菌群演替及其相关关系未来有待深入研究。同样,该系统实际应用的潜能和经济成本也有待进一步考量。

参考文献

[1] 常会庆,王浩.城市尾水深度处理工艺及效果研究[J].生态环境学报,2015,24(3):457-462.
CHANG H Q, WANG H. Advanced treatment technology for city tail water and its effects [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(3): 457-462.

[2] 朱磊,唐海,宋珍霞,等. ZVIP-CRI协同体系强化低C/N比污水的脱氮机理及性能[J].环境工程学报,2021,15(9):3046-3056.
ZHU L, TANG H, SONG Z X, et al. Research of mechanism and performance of nitrogen removal enhancement for low C/N ratio polluted water by ZVIP-CRI synergistic system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 3046-

3056.

[3] 王端浩,李爱民,李俊,等.硫自养反硝化技术研究进展与展望[J].环境保护科学,2023,49(2):38-43.
WANG D H, LI A M, LI J, et al. Research status and prospects of sulfur-autotrophic denitrification technology [J]. Environmental Protection Science, 2023, 49(2): 38-43.

[4] 刘志超,史晓燕,李艳根,等.镧改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究[J].化工新型材料,2018,46(2):205-208.
LIU Z C, SHI X Y, LI Y G, et al. Lanthanum modified fly-ash for the removal of phosphorus and nitrogen [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(2): 205-208.

[5] SONG O H, ZHOU Y, LI M A, et al. Selective removal of nitrate by using a novel macroporous acrylic anion exchange resin [J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(5): 603-606.

[6] 李熔,宋长忠,赵旭,等. Pd/rGO/C电极催化还原硝酸盐[J].环境工程学报,2016,10(2):648-654.
LI R, SONG C Z, ZHAO X, et al. Electrochemical reduction of nitrate by a Pd/rGO/C electrode [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(2): 648-654.

[7] 刘宝峰,郭宇平.硫自养反硝化技术用于市政污水深度处理[J].中国给水排水,2022,38(22):91-95.
LIU B F, GUO Y P. Application of sulfur autotrophic denitrification technology in advanced treatment of municipal sewage [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(22): 91-95.

[8] 邓旭亮,王爱杰,荣丽丽,等.硫自养反硝化技术研究现状与发展趋势[J].工业水处理,2008,28(3):13-16.

- DENG X L, WANG A J, RONG L L, et al. Present state of the sulfur-autotrophic denitrification technique and its developing trend[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(3): 13–16.
- [9] MCADAM E, JUDD S. A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water [J]. *Desalination*, 2006, 196(1): 135–148.
- [10] SAHINKAYA E, YURTSEVER A, AKTAŞ Ö, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification of drinking water using a membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 180–186. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.045.
- [11] VO T K Q, LEE J J, KANG J S, et al. Nitrogen removal by sulfur-based carriers in a membrane bioreactor (MBR) [J]. *Membranes*, 2018, 8(4): 115–115.
- [12] ÖZLEM D, DILEK A A, BEDIA Ç, et al. Impact of temperature and biomass augmentation on biosulfur-driven autotrophic denitrification in membrane bioreactors treating real nitrate-contaminated groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 853: 158470. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158470.
- [13] YANG Y, ZANG Y, HU Y S, et al. Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs; Process characteristics and practical applicability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123186. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123186.
- [14] ERSAHIN E M, OZGUN H, DERELI K R, et al. A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 196–206. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.086.
- [15] ADAV S S, LEE D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154 (1/2/3): 1120–1126. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.058.
- [16] DUBOIS M, GILLES A K, HAMILTON K J, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 28(3): 350–356.
- [17] DAUGHADAY W H, LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, et al. Determination of cerebrospinal fluid protein with the folin phenol reagent[J]. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 1952, 39(4): 663–665.
- [18] 李文龙, 杨碧印, 陈益清, 等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. *水处理技术*, 2015, 41(11): 82–85.
- LI W L, YANG B Y, CHEN Y Q, et al. Study on denitrification biological filter depth processing characteristics with different external carbon source [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(11): 82–85.
- [19] 刘锋, 张龙飞, 耿雅雯, 等. 碳源强化硫自养反硝化对污水处理厂二级出水深度脱氮的研究 [J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(3): 864–873.
- LIU F, ZHANG L F, GENG Y W, et al. Study on advanced denitrification of secondary effluent by carbon source enhanced sulfur autotrophic denitrification [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, 23(3): 864–873.
- [20] WANG H C, LIU Y, YANG Y M, et al. Element sulfur-based autotrophic denitrification constructed wetland as an efficient approach for nitrogen removal from low C/N wastewater [J]. *Water Research*, 2022, 226: 119258. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119258.
- [21] 张尧, 徐晓晨, 王叶鑫, 等. 硫自养反硝化深度处理污水厂生化出水中的 NO_3^- -N [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(15): 21–28.
- ZHANG R, XU X C, WANG Y X, et al. Sulfur autotrophic denitrification for advanced treatment of NO_3^- -N in effluent from biochemical treatment process of wastewater treatment plant [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(15): 21–28.
- [22] YANG Y, CHEN T, MORRISON L, et al. Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 511–518. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.061.
- [23] ZHAN M, ZENG W, WU C, et al. Impact of organic carbon on sulfide-driven autotrophic denitrification: Insights from isotope fractionation and functional genes [J]. *Water Research*, 2024, 255: 121507. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121507.
- [24] QIU Y Y, GONG X Z, ZHANG L, et al. Achieving a novel polysulfide-involved sulfur-based autotrophic denitrification process for high-rate nitrogen removal in elemental sulfur-packed bed reactors [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(8): 1504–1513.
- [25] WANG Y M, XIE S K, ZHOU J, et al. Sulfur cycle contributes to stable autotrophic denitrification and lower N_2O accumulation in electrochemically integrated constructed wetlands: Electron transfers patterns and metagenome insights [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138658. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138658.
- [26] CHEN D, CHEN X, HUANG X, et al. Controlling denitrification accompanied with nitrite accumulation at the sediment-water interface [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 100: 194–198. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.12.019.
- [27] ZHANG L L, ZHANG C, HU C Z, et al. Denitrification of groundwater using a sulfur-oxidizing autotrophic denitrifying anaerobic fluidized-bed MBR: Performance and bacterial community structure [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(6): 2815–2827.
- [28] GUGLIELMI G, CHIARANI D, JUDD S J, et al. Flux criticality and sustainability in a hollow fibre submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 289(1): 241–248.

(下转第 114 页)

20.0%, TN 低 13.9%), 因此也能减少污染物的排放。

4 调水方案的优化建议

4.1 基于环境效益, 减少污水溢流

根据运行数据, A 再生水厂和 B 再生水厂的污水流量高峰基本一致, 两厂泵前池调节能力有限。因此, 会出现污水峰值时段两厂水量均超过处理能力, 污水谷值时段 2 个达不到处理能力, 会造成全天处理水量不高, 且有溢流发生的现象, 并无法实现在处理能力范围内污水最大量处理。经核算, A、B 再生水厂污水调配管线长度约为 10.0 km, 管径为 DN1200, 满管污水存储量为 11 000 m³。在丰水季节, 每日两厂水量高峰即将过去时, 可以关闭 A、B 再生水厂调水管线进入 B 再生水厂的闸门, 将剩余污水存储在调水管线^[4], 待 B 再生水厂污水低谷来临之时打开调水管线进水闸门, 可以进一步减少 B 再生水厂的溢流, 增加处理水量。还可以进行两厂进水泵房调蓄能力的核算和测试, 并利用其进行污水调蓄。

2018 年 10 月后, 由于 B 再生水厂的二期工程投入运行, A、B 两厂处理能力大大提高, 基本实现了非汛期不溢流, 极大降低了溢流污水对环境的污染。

4.2 基于两厂综合成本

由上分析可知, 当上游不调水时, B 再生水厂 BOD₅/TN、BOD₅/TP 等指标较低, B 再生水厂运行成本较高, 因此在枯水季节, 两厂的污水水量均不能达到自己处理能力时, A 再生水厂不进行污水调配, B 再生水厂的运行成本增幅较高。若在枯水季节, A 再生水厂适当进行污水调配, 降低本厂处理水量, 增加 B 再生水厂的处理水量, 可以进一步实现两厂在枯水季节的成本优化。因此需要在丰水季节和枯水季节建立两厂关于水量-成本的关系, 在总水量一定的情况下进行线性规划, 得到成本最优的水量分配方案。

5 结论

(1) 利用污水管网进行污水调配是解决流域间

污水处理厂污水量不平衡问题的有效措施, 可以保障水质达标的同时尽可能地降低污水外溢, 减少环境事故风险^[5]。

(2) 不同区域的污水水质不尽相同, 跨区域的污水调配可以平衡处理厂之间的污染物负荷, 同时降低处理厂的综合处理成本。

参考文献

- [1] 甄豪波, 黄和庆, 梁楠焜. 江门市江海区污水调配工程设计[J]. 净水技术, 2018, 37(s1): 140-142.
ZHEN H B, HUANG H Q, LIANG N K. Engineering design of sewage distribution in Jianghai District of Jiangmen[J]. Water Purification Technology, 2018, 37(s1): 140-142.
- [2] 陈建. 城镇污水管网互联互通规划设计要点与实例分析[J]. 环境工程, 2024, 42(4): 125-131.
CHEN J. Key points and case study of municipal sewer network interconnection planning and design [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(4): 125-131.
- [3] 陈锦全, 汤钟. 韧性城市背景下构建区域韧性污水系统的探索与实践[J]. 净水技术, 2021, 40(8): 120-125.
CHEN J Q, TANG Z. Exploration and practice on construction of regional resilient wastewater system under the background of resilient city[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(8): 120-125.
- [4] 邵军峰, 安振源, 王羽中, 等. 郑州市污水厂群应急联合调度的优化布局与实现[J]. 净水技术, 2024, 43(7): 92-99.
SHAO J F, AN Z Y, WANG Y Z, et al. Optimal layout and implementation of joint emergency operation of WWTPs group in Zhengzhou City[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(7): 92-99.
- [5] 罗亭, 付朝晖, 陈洪洪. 污水厂群应急联合调度——珠海香洲区污水系统规划案例[J]. 中国给水排水, 2021, 37(6): 17-23.
LUO T, FU Z H, CHEN H H. Emergency joint dispatching for sewage treatment plants: A case study on the sewage system planning in Xiangzhou District, Zhuhai [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(6): 17-23.

(上接第 86 页)

- [29] KUBERKAR T V, DAVIS H R. Modeling of fouling reduction by secondary membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 168(1/2): 243-258. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00324-5.
- [30] AN Y, WANG Z, WU Z, et al. Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment[J]. Chemical Engineering

- Journal, 2009, 155(3): 709-715.
- [31] UCAR D, YILMAZ T, CAPUA D F, et al. Comparison of biogenic and chemical sulfur as electron donors for autotrophic denitrification in sulfur-fed membrane bioreactor (SMBR) [J]. Bioresource Technology, 2020, 299: 122574. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122574.