

基于污泥性质探究微电场 对 MBR 膜污染的影响

刘晓宇, 张蓉, 张超, 何盼, 卢静, 侯彬*, 麦翠莹
(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

摘要:采用微生物燃料电池-膜生物反应器系统(MFC-MBR)对微电场作用下污泥性质进行分析。对 MFC-MBR 的产电性能和优化分析发现,在水力停留时间为 36 h、曝气量为 1.5 L/min 的工况条件下,该系统在稳定输出电能的同时能够高效降解苯酚废水。MFC-MBR 和 C-MBR(空白对照膜生物反应器系统)在最佳工况条件下的长期运行结果表明,微电场的施加使得膜污染得到缓解。与 C-MBR 相比,MFC-MBR 膜污染的缓解归因于污泥性质的改变,主要体现在 Zeta 电位绝对值降低、污泥平均粒径变大、SMP 和 LB-EPS 质量分数降低。因此,在最佳运行条件下,通过对 MBR 施加微电场既能促进苯酚废水的降解,又能改变污泥性质、缓解膜污染。

关键词:微生物燃料电池;膜生物反应器;微电场;膜污染;污泥性质

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0126-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.026

Exploring influence of micro-electric field on MBR membrane fouling based on properties of sludge

LIU Xiao-yu, ZHANG Rong, ZHANG Chao, HE Pan, LU Jing, HOU Bin*, MAI Cui-ying
(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Microbial fuel cell-membrane bioreactor system (MFC-MBR) is utilized to analyze the properties of sludge under the action of micro electric field, so as to explain the reasons for the mitigation of membrane fouling. It is found through analyzing the power generation performance and optimization of MFC-MBR that the system can efficiently degrade phenol wastewater while generates electricity stably under the working conditions that hydraulic retention time is 36 h and aeration rate is 1.5 L·min⁻¹, which are the optimal operation conditions for the MFC-MBR. The long-term operation results of MFC-MBR and C-MBR (a blank control membrane bioreactor system) under optimal working conditions show that the application of micro-electric field makes the membrane fouling alleviate. Compared with C-MBR, the alleviation of MFC-MBR membrane fouling is attributed to the change of sludge properties, which is mainly reflected in the decrease of the absolute value of zeta potential, the increase of average particle size of the sludge, and the decrease of SMP and LB-EPS contents. In summary, under optimal operating conditions, applying a micro-electric field to MBR can not only promote the degradation of phenol wastewater, but also change the properties of sludge, thereby alleviating membrane fouling.

Key words: microbial fuel electric field; membrane bioreactor; micro-electric field; membrane fouling; sludge properties

膜生物反应器(MBR)是一种将活性污泥技术和膜过滤技术相结合的废水处理技术,该技术具有出水水质稳定、污泥产量低、水力和污泥滞留时间独立控制等优点,广泛应用于各种生活废水和工业废水的处理^[1]。然而,由于胶体、溶解物质和其他小颗粒吸附在膜表面或膜孔上引起的膜污染,限制了 MBR 工艺的广泛应用^[2]。常见的缓解膜污染的策略包括化学辅助反冲洗、物理清洗和膜组件的预处理等^[3-5]。电场的发现为膜污染的缓解带来新的发展前景,通过静电斥力和电絮凝作用可以有效降低

污染物质在膜表面的粘附,从而缓解膜污染^[6]。

将微生物燃料电池(MFC)集成到 MBR 中,通过微生物将有机物中的化学能转化为电能,利用膜与电极之间的静电斥力减缓污染物质在膜表面的沉积速率,进而达到减缓膜污染的效果^[7]。但反应器中活性污泥混合液与 MBR 膜组件直接接触,混合液中的污泥粒径、污泥表面电荷和污泥成分等都会对膜污染产生不同程度的影响^[8]。因此,笔者构建了一种 MFC-MBR 耦合系统,以 MFC-MBR 耦合系统和 C-MBR 系统处理苯酚废水为研究体系,通过运

收稿日期:2021-09-16;修回日期:2021-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21806147);国家自然科学基金项目(41977141);山西省自然科学基金项目(201801D121268)

作者简介:刘晓宇(1997-),女,硕士研究生,研究方向为新型废水处理技术,17835415598@163.com;侯彬(1983-),男,博士,副教授,研究方向为新型废水处理技术,通讯联系人,houbin566@163.com。

行条件的优化得到反应器最佳运行条件,然后对比分析2个系统膜组件附近的污泥混合液性质(污泥颗粒粒径、Zeta 电位、SMP 和 EPS 质量浓度),探究微电场作用下的膜污染状况,为膜污染的缓解机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

MFC-MBR 耦合系统反应器由不导电的有机玻璃板制成,外圈为厌氧阳极室(有效容积为 0.76 L),内圈为好氧阴极 MBR 室(有效容积为 0.83 L)。阴极和阳极之间由质子交换膜隔开。在阴极室中浸入孔径为 0.2 μm 、有效面积为 0.2 m^2 的中空纤维膜组件。采用碳毡作为阳极(42 $\text{cm} \times 6 \text{ cm}$)和阴极(3.5 $\text{cm} \times 6 \text{ cm}$)电极。阳极和阴极电极通过导线连接 1 000 Ω 的电阻构成闭合回路。厌氧阳极室通过蠕动泵连续进水,阳极出水通过顶部有机玻璃管进入阴极室中。经好氧阴极室处理后的水由蠕动泵通过膜组件抽吸出水。

1.2 运行条件

以太原市城市污水处理厂收集的厌氧污泥为接种物对 MFC 进行驯化。成功启动的特点是在连续的周期内保持可重复的最大电压。MFC 成功启动后,将膜组件放入阴极转化为 MFC-MBR 耦合系统,另一个相同构造的开路系统作为对照系统(C-MBR),其他运行条件均保持一致。在反应器的整个运行过程中,污泥不排放,通过添加去离子水调节混合液悬浮固体质量浓度($MLSS$)为 2 000 mg/L 。反应器中的温度和 pH 分别维持在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和 (7 ± 0.3) 。模拟苯酚废水的进水化学需氧量(COD)维持在 450 mg/L 左右。反应器采用恒出水流量模式运行,通过跨膜压差(TMP)的变化反映膜污染的发展情况,TMP 通过数字压力表进行记录。在膜组件下安装曝气系统,为微生物提供氧气并维持好氧污泥的活性,采用空气转子流量计调节曝气量。

1.3 分析方法

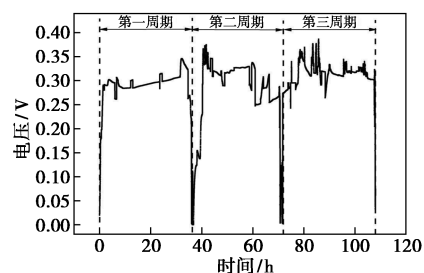
COD 通过重铬酸钾法进行测量。Zeta 电位采用 Zeta Sizer 3000 分析仪进行测量。利用动态光散射仪(DLS)(Brookhaven Instruments Corporation)对2个系统中活性污泥混合液中小于 1 μm 的污泥组分的粒径进行测定。SMP 和 LB-EPS 的提取参照 Ji 等^[9]的方法,样品中蛋白质和多糖的含量采用 Bradford 法和葱酮比色法进行分析^[10]。电压通过数

据采集卡进行采集,每 30 s 自动记录 1 次电压,采集器与计算机连接,电压值自动保存到计算机中。

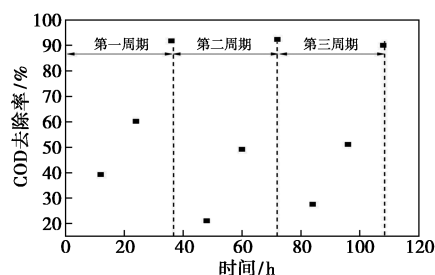
2 结果与讨论

2.1 MFC-MBR 耦合系统降解苯酚废水同步产电的可行性研究

MFC-MBR 耦合系统运行过程中选取的 3 个周期的电压及其对应的 COD 去除率如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,苯酚废水从阳极进水,由于反应器内有机物和营养物质充足,电压经过短暂的上升阶段后逐渐趋于稳定,表现出相对稳定的发电量,输出电压在 0.35 V 左右波动,其电场强度达到 0.069 V/cm 。随着苯酚废水的降解,反应器内的有机物和营养物质被逐渐消耗,电压开始出现下降趋势。当电压下降至 50 mV 以下后重新进水,电压随之迅速上升。从图 1(b)可以看出,COD 的去除率均达到 90%以上,MFC-MBR 耦合系统在稳定输出电能的同时实现苯酚废水的高效降解。



(a) 电压变化情况



(b) COD 去除率变化情况

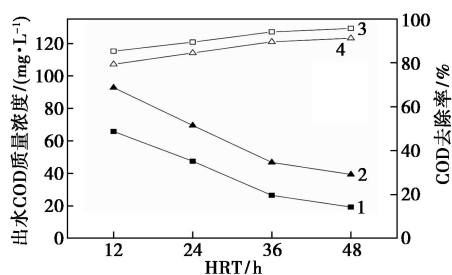
图 1 MFC-MBR 耦合系统处理苯酚废水过程中的电压和 COD 去除率变化情况

2.2 MFC-MBR 耦合系统运行工况条件的优化

2.2.1 水力停留时间(HRT)的优化

试验进水采用模拟苯酚废水,不同 HRT 条件下 MFC-MBR 和 C-MBR 2 个系统出水 COD 浓度和去除率的对比如图 2 所示。由图 2 中可以看出,与 C-MBR 系统相比,MFC-MBR 的出水 COD 质量浓度均明显降低,COD 的去除率得到有效提高。这是由于

MFC 产生的微电场有效地刺激了微生物的活性,从而提高了污泥对有机物的去除效率^[12]。在 MFC-MBR 耦合系统中,随着 HRT 的延长,COD 的去除率依次为 85.37%、89.46%、94.13%、95.73%。HRT 从 12 h 增长到 36 h 的过程中,COD 的去除率显著提高,但当 HRT 增加至 48 h 时,COD 的去除率与 36 h 时相差甚微。综合考虑苯酚去除效果和经济效益,最佳水力停留时间选择 36 h。

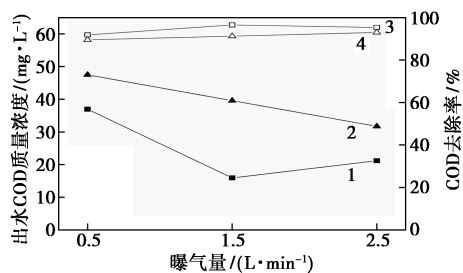


1—MFC-MBR 出水 COD 质量浓度;2—C-MBR 的出水 COD 质量浓度;3—MFC-MBR 去除率;4—C-MBR 去除率

图 2 不同 HRT 下 MFC-MBR 和 C-MBR 的出水 COD 质量浓度和 COD 去除率

2.2.2 曝气量的优化

不同曝气量条件下,MFC-MBR 和 C-MBR 2 个系统出水 COD 质量浓度和去除率的对比如图 3 所示。由图 3 中可以看出,每个曝气量下,MFC-MBR 耦合系统的 COD 去除率均比 C-MBR 系统高,电场对于苯酚的去除表现出积极作用。在 C-MBR 系统中,COD 去除率随曝气量的升高而升高,但在 MFC-MBR 耦合系统中,COD 的去除率随着曝气量的增加先升高后降低。结果表明,MFC-MBR 耦合系统中,不同曝气量会对苯酚的去除率产生影响。因此,为了后续膜污染研究处于一个最佳运行状态,选择合适的曝气量极其重要。曝气量为 0.5、1.5、2.5 L/min 时 MFC-MBR 耦合系统的 COD 去除率分别提高了



1—MFC-MBR 出水 COD 质量浓度;2—C-MBR 的出水 COD 质量浓度;3—MFC-MBR 去除率;4—C-MBR 去除率

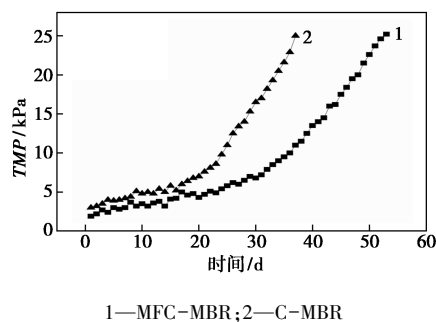
图 3 不同曝气量下 MFC-MBR 和 C-MBR 的出水 COD 质量浓度和 COD 去除率

2.54%、5.45%、2.45%,曝气量为 1.5 L/min 时 MFC-MBR 耦合系统的 COD 去除率最高,MFC-MBR 耦合系统能够更高效地去除有机物。

通过对 2 个系统中 COD 的去除率对比分析发现,MFC-MBR 耦合系统能够更高效地降解苯酚废水。在 HRT 为 36 h、曝气量为 1.5 L/min 的条件下,MFC-MBR 系统 COD 的去除率均达到 90% 以上,后续试验在此工况条件下运行。

2.3 电场作用下的膜污染状况

MFC-MBR 耦合系统和 C-MBR 系统运行过程中 TMP 随时间的变化情况如图 4 所示。由图 4 中可以看出,MFC-MBR 耦合系统和 C-MBR 系统中 TMP 达到 25 kPa 所需时间分别为 53 d 和 37 d,MFC-MBR 耦合系统的运行时间延长了 16 d。MFC-MBR 耦合系统的 TMP 的平均上升速率为 0.47 kPa/d,比 C-MBR 系统(0.65 kPa/d)的上升速率降低了 30%,表明微电场的施加能够有效缓解膜污染率。这是由于带负电荷的小絮体在微电场作用下向远离膜的方向运动,一定程度上减缓了污泥颗粒进入膜孔和沉积在膜上的速率^[13]。此外,有研究表明微电场的作用降低污泥絮体的疏水性负电荷,通过改善污泥混合液的性质,进而减缓污染物在膜表面的附着^[14]。因此,为了进一步探明微电场作用下膜污染减缓的原因,对 MFC-MBR 和 C-MBR 2 个系统中污泥混合液的性质进行了深入分析。



1—MFC-MBR;2—C-MBR
图 4 MFC-MBR 和 C-MBR 的 TMP 随时间变化情况

2.4 污泥混合液性质分析

2.4.1 Zeta 电位和污泥平均粒径分析

MFC-MBR 耦合系统和 C-MBR 系统运行过程中膜组件附近 Zeta 电位随时间的变化情况如图 5 所示。MFC-MBR 耦合系统中的 Zeta 电位绝对值从 21.41 mV 降低到 16.9 mV,C-MBR 系统的 Zeta 电位值在 -24.27 mV 附近波动,且 MFC-MBR 耦合系

统的 Zeta 电位绝对值在运行过程中比 C-MBR 低,表明微电场的施加使得 Zeta 电位绝对值降低。这主要是由于膜组件嵌套在阴极外面,带负电荷的污泥颗粒在静电斥力的作用下有远离膜组件向质子交换膜方向运动,部分负电荷基团与通过质子交换膜进入阴极的质子中和,导致 Zeta 电位绝对值降低^[1]。Zeta 电位绝对值的降低使得污泥絮体之间的排斥力减小,从而提高了污泥颗粒之间的絮凝能力^[15]。污泥之间的相互絮凝使得在微电场作用下 MFC-MBR 耦合系统中污泥的平均粒径与 C-MBR 系统相比较,如图 6 所示。有研究表明,小粒径的污泥颗粒与膜孔表面具有较高的比相互作用能,从而使其粘附能力增强,很难从膜孔中脱离出来,导致膜污染的发生^[16]。但在微电场的作用下,污泥颗粒 Zeta 电位绝对值降低,污泥粒径增大,降低在膜表面的粘附力,从而使得膜污染得到缓解^[17-18]。

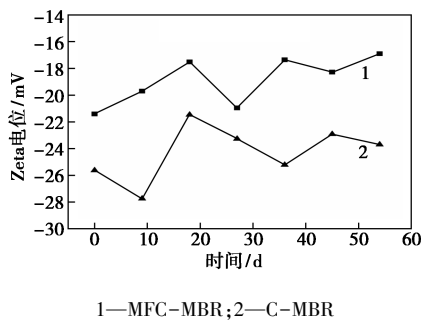


图 5 MFC-MBR 和 C-MBR 中 Zeta 电位随时间变化情况

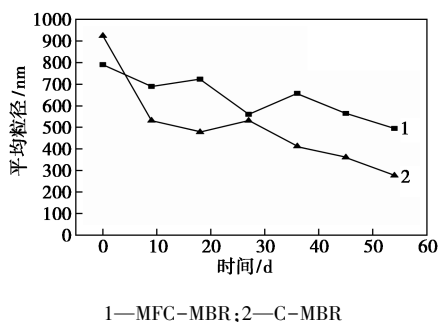


图 6 MFC-MBR 和 C-MBR 中污泥平均粒径随时间变化情况

2.4.2 膜污染物质分析

运行结束后,对 2 个系统中膜组件附近的 SMP 和 LB-EPS 含量进行了检测,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,MFC-MBR 耦合系统中 SMP 和 LB-EPS 质量浓度分别比 C-MBR 系统中减少了 59% 和 66%。这是由于带负电荷的基团在微电场作用下远离膜组件,向质子交换膜的一侧运动,同时部

分带负电的基团被从质子交换膜通过的质子中和形成大分子絮凝体,从而减少了膜组件附近 SMP 和 LB-EPS 的质量浓度^[19-20]。Hou 等^[1]也发现了相似的研究结果。

表 1 2 个系统中 SMP 和 LB-EPS 的质量浓度与组成

参数	MFC-MBR	C-MBR
SMP 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	4.28	10.58
SMP 中蛋白质质量浓度/(mg·L ⁻¹)	1.93	4.32
SMP 中多糖质量浓度/(mg·L ⁻¹)	2.35	6.26
SMP 中蛋白质/多糖	0.82	0.69
LB-EPS 质量浓度/(mg·g ⁻¹ MLSS)	2.48	7.35
LB-EPS 中蛋白质质量浓度/(mg·g ⁻¹ MLSS)	1.61	4.68
LB-EPS 中多糖质量浓度/(mg·g ⁻¹ MLSS)	0.86	2.67
LB-EPS 中蛋白质/多糖	1.87	1.75

MFC-MBR 耦合系统中,SMP 中多糖和蛋白质的质量浓度分别降低了 62% 和 55%。多糖是一种亲水性物质,其在膜表面上黏附很容易形成凝胶层,使得膜通量下降,造成严重的膜污染^[21]。MFC-MBR 耦合系统中,SMP 中多糖质量浓度下降幅度较大是膜污染得到缓解的一个重要原因。此外,由于 SMP 中有机物的组成即蛋白质/多糖(PN/PS)值与膜污染密切相关,PN/PS 值越高,膜污染越轻^[22]。MFC-MBR 耦合系统中,SMP 的多糖质量浓度的大幅度降低使得 PN/PS 值比 C-MBR 系统中的高 15.9%,PN/PS 值的升高有利于膜污染的缓解。MFC-MBR 耦合系统中,LB-EPS 的多糖和蛋白质质量浓度分别下降了 67% 和 65%,且 LB-EPS 中 PN/PS 值比 C-MBR 系统高 6.4%,微电场作用能够有效降低蛋白质和多糖质量浓度,但两者的降低幅度几乎相同,PN/PS 值提高幅度较小。综上所述,微电场对 SMP 的组成改变比 LB-EPS 更大,SMP 中多糖质量浓度的有效控制更有利于膜污染的缓解。

微电场的作用下,带负电荷的污泥颗粒不断远离膜组件被质子中和,导致膜组件附近 Zeta 电位绝对值降低。Zeta 电位绝对值降低使得污泥絮凝性提高,污泥粒径的升高使其不易黏附在膜孔造成严重的膜污染。MFC-MBR 耦合系统中,SMP 和 LB-EPS 中带负电荷的基团受到微电场的静电斥力作用,不断远离膜组件被质子中和形成大分子絮凝物,使得 SMP 和 LB-EPS 质量浓度降低。其中,微电场

对 SMP 多糖质量浓度的降低效果较为明显,PN/PS 值升高幅度较大,在一定程度上缓解了膜污染。

3 结论

试验构建的 MFC-MBR 耦合系统在稳定输出电能的过程中实现了对苯酚废水的高效降解。综合经济效益考虑,HRT 为 36 h、曝气量为 1.5 L/min 的工况条件有利于 MFC-MBR 耦合系统的长期运行。微电场的长期作用使得耦合系统中污泥混合液的 Zeta 电位绝对值降低,污泥粒径变大,膜污染物质(SMP 和 LB-EPS)质量浓度降低,有效改善了污泥混合液的性质,减缓了膜污染。

参考文献

- [1] Hou B aolin, Yu Kuang, Han Hongjun, *et al.* Enhanced performance and hindered membrane fouling for the treatment of coal chemical industry wastewater using a novel membrane electro-bioreactor with intermittent direct current[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 332-339.
- [2] Tian Yu, Li Hui, Li Lipin, *et al.* In-situ integration of microbial fuel cell with hollow-fiber membrane bioreactor for wastewater treatment and membrane fouling mitigation[J]. *Biosensous & Bioelectronics*, 2015, 64: 189-195.
- [3] Yue Xiaodi, Koh Yoong Keat Kelvin, Ng How Yong. Membrane fouling mitigation by NaClO-assisted backwash in anaerobic ceramic membrane bioreactors for the treatment of domestic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 622-632.
- [4] Gao Yinghong, Qin Jie, Wang Zhiwei, *et al.* Backpulsing technology applied in MF and UF processes for membrane fouling mitigation: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117136.
- [5] Youngpil Chun, Tao Hua, Aditya Anantharaman, *et al.* Organic matter removal from a membrane bioreactor effluent for reverse osmosis fouling mitigation by microgranular adsorptive filtration system[J]. *Desalination*, 2021, 506(4): 115016.
- [6] Zhang Jiao, Satti Abdallatif, Chen Xingguo. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression; Performance and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 223-230.
- [7] Rabialtu Sulihah Binti Ibrahim, Zainura Zainon Noor, Nurul Huda Baharuddin, *et al.* Microbial fuel cell membrane bioreactor in wastewater treatment, electricity generation and fouling mitigation [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2020, 3(10): 1908-1921.
- [8] 伍晓洪. 浅析 MBR 工艺中活性污泥性质及其影响[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(6): 30-34.
- [9] Ji L, Zhou J. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 276: 168-177.
- [10] Wang Zhiwei, Wu Zhichao, Tang Shujuan. Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2504-2512.
- [11] 李慧. MFC-MBR 耦合系统污水处理效能及膜污染控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [12] Akram N Alshwabkeh, Yuping Shen, Krishnanand Y, Maillacheruvu. Effect of DC electric fields on COD in aerobic mixed sludge processes[J]. *Environmental Engineering Science*, 2004, 21(3): 321-329.
- [13] Hou Bin, Chen Jiajun, Li Ying, *et al.* Development of a novel model by combining the intermediate blocking and cake filtration models for assessment of the prevailing fouling mechanism in a microbial fuel cell-facilitated membrane bioreactor[J]. *AIP Advances*, 2021, 11(6): 065224.
- [14] Li Hui, Xing Yan, Cao Tengliang, *et al.* Evaluation of the fouling potential of sludge in a membrane bioreactor integrated with microbial fuel cell[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128405.
- [15] Su Xinying, Tian Yu, Li Hui, *et al.* New insights into membrane fouling based on characterization of cake sludge and bulk sludge: An especial attention to sludge aggregation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 128(1): 586-592.
- [16] Shen Liguu, Lei Qian, Chen Jianrong, *et al.* Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor: Impacts of floc size[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 328-334.
- [17] 孟凡刚. 膜生物反应器膜污染行为的识别与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [18] Banti D C, Samaras P, Tsiptsias C, *et al.* Mechanism of SMP aggregation within the pores of hydrophilic and hydrophobic MBR membranes and aggregates detachment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 202: 119-129.
- [19] Li Chunyu, Guo Xiaoyan, Wang Xin, *et al.* Membrane fouling mitigation by coupling applied electric field in membrane system: Configuration, mechanism and performance (Review) [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 287: 124-134.
- [20] Muhammad Bilal Asif, Tahir Maqbool, Zhenghua Zhang. Electrochemical membrane bioreactors: State-of-the-art and future prospects[J]. *Science Total Environment*, 2020, 741: 140233.
- [21] Alicia A, Mier Hugo Olvera-Vargas, M Mejía-López, *et al.* A review of recent advances in electrode materials for emerging bioelectrochemical systems: From biofilm-bearing anodes to specialized cathodes[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131138.
- [22] 秦赏, 陈学民, 伏小勇, 等. 一体式膜生物反应器膜污染影响因素研究[J]. *环境科学与管理*, 2009, (10): 93-96, 100. ■