



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202202110 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

吴香梅, 金春姬, 张思敏, 等. 电流密度对电强化 MBR 性能的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1968-1978. [WU Xiangmei, JIN Chunji, ZHANG Simin, et al. Effect of current density on the performance of electrically enhanced membrane bioreactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1968-1978.]

电流密度对电强化 MBR 性能的影响

吴香梅¹, 金春姬^{1,2,✉}, 张思敏¹, 张雪¹, 高孟春^{1,2}, 郭亮^{1,2}

1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

摘要 采用外加电场构建了电强化膜生物反应器 (electrically enhanced membrane bioreactor, E-MBR) 用以处理海水冲厕水, 分析了在不同电流密度下污染物的去除效果、活性污泥特性和膜污染行为的变化规律。结果表明: 电流密度由 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 增大至 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 再增加至 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的过程中, E-MBR 中化学需氧量 (COD) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 的平均去除率呈先增加后降低的趋势, COD 的平均去除率由 90.88% 增加至 94.81% 而后降低为 86.74%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率由 95.31% 增加至 96.37% 而后降低为 88.33%。由于外加电场产生的电絮凝作用以及菌种对电场的耐受差异, 不同电流密度下 E-MBR 中总磷 (total phosphorus, TP) 的去除率均稳定在 99% 以上, 而对照 MBR (control membrane bioreactor, C-MBR) 中 TP 的平均去除率仅为 20%。E-MBR 中混合液悬浮固体质量浓度 (MLSS) 均高于 C-MBR 系统, 电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 E-MBR 中 MLSS 增长最快, 电流密度为 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 E-MBR 中 MLSS 增长最缓慢。随着电流密度增大, 污泥粒径逐渐增大, 污泥 Zeta 电位 (绝对值) 均小于 C-MBR 系统的 Zeta 电位。溶解性微生物代谢产物 (SMP) 和胞外聚合物 (EPS) 中多糖和蛋白质的含量随着电流密度的增大而降低。增大电流密度时, 跨膜压差 (TMP) 的增长速率会随之降低, 滤饼层阻力在系统总阻力中所占比例减少, 说明外加电场可有效缓解膜污染。

关键词 电流密度; 电强化膜生物反应器; 脱氮除磷; 污泥性质; 膜污染

近年来, 越来越多的沿海地区采用海水淡化或海水直接利用技术作为缓解淡水紧缺危机的方法^[1], 而海水冲厕技术即为海水直接利用技术之一。使用海水冲厕可有效缓解我国沿海城市生活用淡水资源的供需矛盾^[2], 但采用此技术会产生大量的高含盐生活污水, 给污水处理带来了巨大挑战^[3]。有研究^[4]表明, 膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 对于处理高盐废水有较为显著的效果, MBR 中的活性微生物经培养驯化后, 能适应不同盐度的废水。ZHANG 等^[5]运用 MBR 工艺处理海水养殖废水时, 当盐度由 $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MBR 对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均保持在 90% 以上。然而 MBR 运行过程中产生的膜污染仍是影响 MBR 工艺稳定运行及阻碍其进一步商业化应用的主要因素^[6]。

电化学 MBR 是近年来发展起来的新型污水处理技术^[7], 有研究表明, 电场是缓解膜污染、提高出水水质的有效清洁的途径之一^[8], 其属于使用物化法控制膜污染的范畴, 具有清洗效果好、过程稳定、无需外加化学药剂、没有二次污染、成本低等特点, 可为拓展 MBR 的工程化应用提供技

收稿日期: 2022-02-23; 录用日期: 2022-05-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金 (201964004)

第一作者: 吴香梅 (1997—), 女, 硕士研究生, 15155523622@163.com; ✉通信作者: 金春姬 (1968—), 女, 博士, 副教授, jinhou@ouc.edu.cn

术支撑^[9]。DUDCHENKO 等^[10]采用改性导电膜，建立了膜阴极 MBR，发现在 -3 V 和 -5 V 下运行 100 min 时，TMP 分别降低了 33% 和 51%，外加电场可有效缓解膜污染。但外加电场的 MBR 系统应用于处理高盐废水的研究较少。本研究采用电强化的陶瓷膜 MBR(E-MBR) 处理模拟的海水冲厕水，通过与传统 MBR(C-MBR) 进行对比，考察了在不同电流密度下外加电场 MBR 系统运行性能、体系内活性污泥特性以及系统运行过程中膜污染行为的变化规律，以期为外加电场 MBR 处理含盐污水的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置和进水水质

E-MBR 装置如图 1 所示。反应器采用有机玻璃材料，有效容积为 12 L(20 cm×15 cm×40 cm)。膜孔径为 0.1 μm 的平板陶瓷膜置于反应器中央，采用双侧过滤，有效过滤面积为 0.05 m²。钛丝插入膜组件中与直流电源的负极相连，作为 E-MBR 的阴极。2 片石墨板阳极置于膜组件两侧距膜表面 3.5 cm 处，2 块阳极板的有效面积均为 0.025 m²。电极夹为铁质电极夹。进水由液位传感器控制，反应器液面低于设定的界面时自动进水。蠕动泵控制出水，保持恒定通量为 20 L·(m²·h)⁻¹，工作 10 min，停止 2 min，电场在出水停止时施加。另一个相同大小但是不施加电场的 C-MBR 与 E-MBR 平行运行，作为对照组。

本实验中 1、2、3 阶段设置的电流密度分别为 2、2.6、3.2 A·m⁻²，对应的电流分别为 0.1、0.13 和 0.16 A，每个阶段运行过程中保持电流恒定。反应器内接种污泥为驯化后适应 10‰ 盐度污水的活性污泥，反应器内初始 MLSS 约为 3 g·L⁻¹，第 2 和第 3 阶段开始前会对 E-MBR 和 C-MBR 进行排泥，使得施加新的电流密度前 2 个反应器内的 MLSS 保持在 3 g·L⁻¹ 左右。进水为模拟海水冲厕水，组分为 500 mg·L⁻¹ 无水乙酸钠，400 mg·L⁻¹ NH₄Cl，30 mg·L⁻¹ KH₂PO₄，pH 为 7.5~8(投加 NaHCO₃)，10 000 mg·L⁻¹ 海水晶，盐度和微量元素均由海水晶提供。模拟废水通过蠕动泵进入 MBR 中，经过膜组件过滤出水，出水采用蠕动泵抽吸方式，在恒定通量条件下运行。利用数字压力表记录 TMP 的变化，当 TMP 上升到 40 kPa，取出膜组件，用海绵球擦洗并用去离子水冲洗膜表面滤饼层，如膜通量仍不稳定，用 0.3%(体积分数)的 NaClO 溶液浸泡 2 h，再用去离子水冲洗浸泡 2 h 并反冲洗 5 min。

1.2 测试方法

COD、NH₄⁺-N、TP 和 MLSS 均采用国家规定的标准方法测定，比氮氧化速率(SAOR)的测定方法参考文献^[11]。采用激光粒度分析仪测定污泥粒径分布(particle size distribution, PSD)，污泥混合液的 Zeta 电位采用 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano Z, Malvern Instruments, UK)测定。SMP(soluble microbial product)和 EPS(extracellular polymeric substance)是影响膜污染的重要因素。采用离心过滤法提取 SMP，采用热提取法提取 EPS^[12]。上述提取物均经 0.45 μm 滤膜过滤，采用蒽酮比色法测定多糖含量，采用 Folin-酚分光光度法测定蛋白质。通过膜污染过程中阻力分布分析，可以得出造成膜污染增加的主要因素。根据达西(Darcy's law)定律公式可以得到膜总阻力 R_T ，膜固有阻力 R_m ，膜

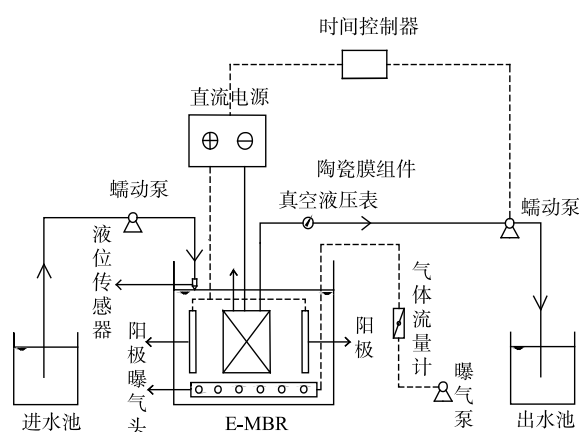


图 1 E-MBR 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of E-MBR reactor

浓差极化阻力 R_{cp} , 膜面滤饼层阻力 R_c 以及膜孔阻力 R_b 。

2 实验结果与讨论

2.1 电流密度对污染物去除的影响

1) 对 COD 去除效果的影响。如图 2 所示, 当电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, E-MBR 系统运行初期 COD 的去除率为 81.6%, 略高于 C-MBR 的 COD 去除率 (78.83%), 经过一定的适应时间, E-MBR 和 C-MBR 系统中 COD 去除率均可达到 95% 以上。但由图 2 可以看出, 此运行期间, E-MBR 系统 COD 的去除率均高于 C-MBR。电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 E-MBR 和 C-MBR 的运行效果与电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的效果类似, E-MBR 对 COD 的去除效果优于 C-MBR, 但在此阶段 E-MBR 中 COD 去除率达到 90% 需要的时间 (2 d) 短于电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 阶段需要的时间 (6 d)。由图 2 可知, 在同样适应时间内, 电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 阶段的 COD 去除率要明显高于电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的阶段。第 2 阶段系统运行末期, E-MBR 中 COD 去除率稳定在 98% 以上, 略高于第 1 阶段末 96% 的去除率。其原因可能归为以下 2 点: 适宜的弱电场对细胞代谢产生电刺激, 提高微生物活性, 促进了有机物的降解^[13]; 随着电流密度的增大, 体系中产生的具有氧化活性的物质浓度提高, 进一步将有机物污染物降解为小分子有机物甚至矿化为二氧化碳和水^[14]。继续提高电流密度至 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 此阶段运行末期系统达到稳定状态, E-MBR 系统 COD 的去除率稳定在 90% 左右, 相较于前 2 个阶段有所降低。不同于前 2 个阶段中 E-MBR 对 COD 去除效果均优于 C-MBR, 此阶段 E-MBR 中 COD 去除率没有显著提高, 与 C-MBR 对 COD 的去除效果相近。这是因为系统中污泥的活性在过大的电场作用下被抑制, 从而导致系统中 COD 的去除率下降^[15]。

2) 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的影响。如图 3(a) 所示, 在电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 经过一段时间的适应, E-MBR 和 C-MBR 中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均可达到 98% 以上; 当电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, E-

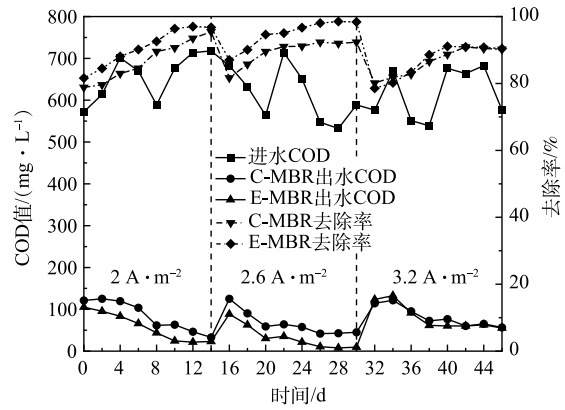
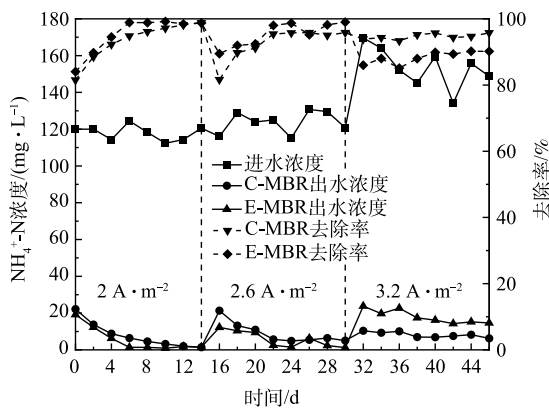
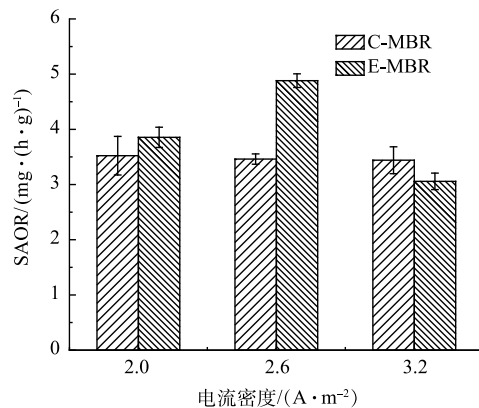


图 2 不同电流密度下 COD 去除效果

Fig. 2 COD removal efficiency at different current densities



(a) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果



(b) SAOR 的变化

图 3 不同电流密度下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果和 SAOR 的变化

Fig. 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency and SAOR changes at different current densities

MBR系统在此阶段运行末期对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率达到了99%，高于此阶段下C-MBR系统95%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率。前2个阶段末期，E-MBR出水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度均保持在 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，符合我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级A标准^[16]，出水水质良好。第3阶段(电流密度为 $3.2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$)，C-MBR对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率依旧良好，可达95%，但E-MBR对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率明显降低，平均去除率仅为88.33%，显著低于上一阶段96.37%的平均去除率。这是因为MBR中污泥的活性在过高的电流密度下被抑制， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率也随之降低^[17]。

图3(b)为电流密度对微生物SAOR的影响结果。可见，随着电流密度的增大，E-MBR系统中SAOR呈先升高后降低趋势，当电流密度由 $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加至 $2.6\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，SAOR由 $(3.86\pm 0.18)\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ (以MLSS计)增加至 $(4.88\pm 0.12)\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ ，升高了26.42%。电流密度升至 $3.2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，SAOR降低为 $(3.06\pm 0.15)\text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ ，相比于第2阶段降低了37.30%。上述结果表明，在适宜的电场强度范围内，增大电流密度可以显著提高系统中氨氧化菌活性，电流密度过大则会对氨氧化菌活性产生抑制作用。此结果与电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $2.6\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果显著高于 $3.2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的结果一致。

体系中氨氮的去除依赖于生物作用下的氧化作用和外加电场后产生的电氧化作用。膜的高效截留作用使世代周期较长的硝化菌和亚硝化菌在反应器内呈现出优先生长繁殖的趋势，并且避免了硝化菌的流失，硝化过程更完全，从而使膜出水的氨氮浓度逐渐降低^[18]；另一方面，在适宜范围内，随着电流密度的增大，电氧化作用相应增强，体系中产生的 H_2O_2 可以将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为氮气和 H_2O ，促使污染物浓度降低^[19]。

3)对总磷去除效果的影响。如图4所示，运行第1天时，E-MBR系统TP的去除率为49.22%，显著高于C-MBR对TP的去除率(4.22%)。第2天，E-MBR系统TP的去除率升至99.17%，此后TP的去除率一直稳定在99%以上。第2阶段和第3阶段E-MBR的TP去除率也一直维持在98%左右，远远高于C-MBR系统中TP的去除率。在第1、2、3阶段，随着反应器的运行，每一阶段末期C-MBR的TP去除率均稳定在35%左右。导致2个体系TP去除率差异如此大的原因可能归为以下2点：一是电场对聚磷菌生长的影响，电场作用下聚磷菌的活性增强——体系中产生的 H_2O_2 进入细胞体内分解产生大量 O_2 ，促进细胞的呼吸及氧化还原作用，减缓了对水分的吸收速率，与能量代谢有关的酶活性迅速提高，从而提高对TP的去除^[20]；二是电场作用下，阳极铁电极释放出的亚铁离子与混合液中的磷发生反应生成了不溶沉淀^[21]。由图4可见，E-MBR系统电流密度增大至 $3.2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，TP的去除率并没有与上述COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率在此阶段呈下降趋势相一致。这可能是由于菌种对电场的耐受差异决定的：去除磷的微生物与去除COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的微生物对电场的响应情况、耐受程度不同，即在较高的电场强度下，去除COD和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的微生物活性首先受到抑制，而去除磷的微生物活性依旧保持。

2.2 电流密度对污泥特性的影响

1) 电流密度对污泥浓度的影响。考察了不同电流密度下2个系统MLSS的变化，结果如图5所示。电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR中MLSS由最初的 $3.13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至最终的 $4.06\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，增长了

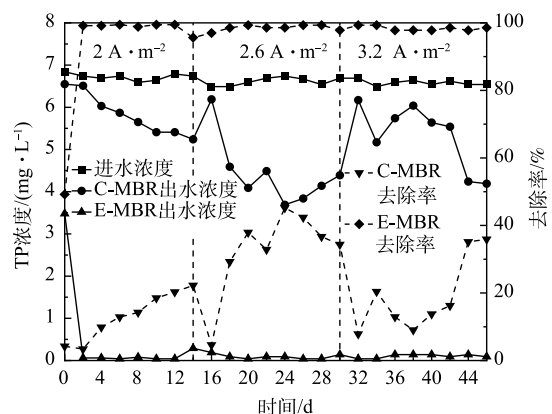


图4 不同电流密度下TP去除效果

Fig. 4 TP removal efficiency at different current densities

30%，此阶段 E-MBR 中 MLSS 阶段末比阶段初增长了 69%。电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR 阶段末比阶段初增长了 37%，E-MBR 阶段末比阶段初增长了 93%。电流密度为 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR 阶段末比阶段初增长了 36%，E-MBR 阶段末比阶段初增长了 59%。以上结果表明，施加适当的电场可促进 MLSS 的升高，电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 MLSS 增长最快，电流密度为 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 MLSS 增长最缓慢。电场对污泥浓度的影响主要体现在电场对微生物活性的影响，适宜的电场强度作用下，体系中某些酶(脱氢酶、氨单加氧酶、亚硝酸盐还原酶、硝酸盐还原酶等)的活性增强甚至被激活，从而促进酶的生物活性反应^[22]。适宜的电场也可调节微生物代谢，使微生物细胞膜的通透性得以增强，营养基质离子的定向迁移在电场作用下被强化^[23]。

2) 电流密度对污泥粒径的影响。电场作用下污泥粒径的变化见图 6。由图 6(a) 可以看出，各阶段 E-MBR 系统中污泥的平均粒径均显著大于 C-MBR 系统中的污泥粒径。施加的电场产生的电絮凝作用对污泥颗粒的最大影响之一就是促进污泥颗粒团聚^[24]。在第 1 阶段，外加电场后污泥的平均粒径由对照反应器的 $89 \mu\text{m}$ 增加至 $165 \mu\text{m}$ ；第 2 阶段由 $89 \mu\text{m}$ 增加至 $193 \mu\text{m}$ ；第 3 阶段由 $108 \mu\text{m}$ 增加至 $234 \mu\text{m}$ 。进一步考察了各阶段 2 个系统中污泥粒径分布情况。由图 6(b) 可知，E-MBR 中污泥粒径的分布更加集中，污泥粒径的分布可能更加均匀。均匀性可以通过污泥分散性指数 (DSI) 表征，DSI 值越小，污泥分布越均匀。进一步计算两系统各阶段 DSI 值可得：电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR 系统的 DSI 为 0.931，E-MBR 系统的 DSI 为 0.815；电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR 系统的 DSI 为 0.908，比 E-MBR 系统大了 0.062；电流密度为 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，C-MBR 系统的 DSI 为 1.08，E-MBR 系统的 DSI 为 1.072。这说明，外加电场后，DSI 值降低，体系中污泥粒径的均匀性得到了有效提高。滤饼层阻力的大小是膜污染总阻力大小的决定性因素之一，滤饼层的形成与系

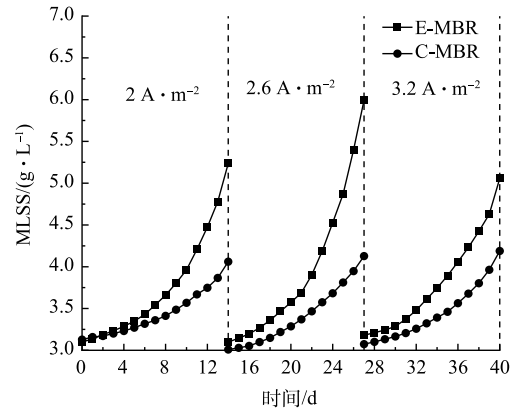


图 5 不同电流密度下污泥浓度的变化
Fig. 5 Changes of sludge concentration at different current densities

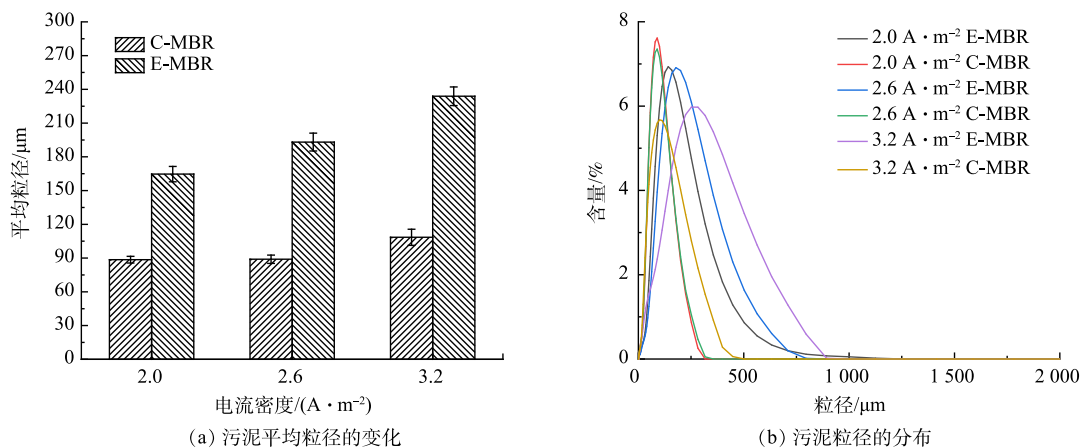


图 6 不同电流密度下污泥平均粒径的变化和污泥粒径的分布

Fig. 6 Variation of sludge average particle size and distribution of sludge particle size at different current densities

统 DSI 的大小有一定关系, DSI 降低, 表明附着在膜表面的滤饼层阻力越小, 形成的滤饼层越松散^[25]。由此可知, 外加电场后, 较大粒径的活性污泥可以减少膜孔的堵塞, 减缓膜污染的程度^[26], 同时污泥絮体均匀性的提高同样减缓了膜污染速度。

3) 电流密度对污泥 Zeta 电位的影响。如图 7 所示, 电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, E-MBR 系统的 Zeta 电位 (绝对值 13.53 mV) 略小于 C-MBR 系统 (13.67 mV)。电流密度增大至 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 2 个系统 Zeta 电位的差值显著变大, C-MBR 系统的 Zeta 电位为 14.53 mV , E-MBR 的 Zeta 电位为 6.67 mV , 下降了 7.86 mV 。电流密度为 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, C-MBR 的 Zeta 电位为 15.07 mV , E-MBR 的 Zeta 电位为 12.47 mV , 下降了 2.6 mV 。电场降低污泥的 Zeta 电位表明电场的施加降低了污泥颗粒之间的排斥力, 使得污泥颗粒更易团聚, 较大的污泥颗粒更不易引起膜污染^[27], 这与前述电流密度对污泥粒径影响的结果是一致的。

2.3 不同电流密度下膜污染分析

1) 电流密度对膜污染物质的影响。SMP 和 EPS 是影响膜污染的重要因素。图 8 反映了不同电流密度下 EPS、SMP 中蛋白质和多糖含量变化的情况。两系统混合液 EPS 中蛋白质和多糖含量如图 8(a) 所示。电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, C-MBR 中蛋白质含量为 $133.62 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以 MLSS 计), 多糖含量为 $18.48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 相较于 C-MBR, E-MBR 中蛋白质含量降低了 22.16% ($104.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 多糖含量降低了 31.01% ($12.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。第 2 阶段, C-MBR 中蛋白质含量为 $95.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 多糖含量为 $16.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 相较于 C-MBR, E-MBR 中蛋白质含量降低了 54.94% ($42.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 多糖含量降低了 66.54% ($5.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。第 3 阶段, C-MBR 中蛋白质含量为 $108.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 多糖含量为 $26.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 相较于 C-MBR, E-MBR 中蛋白质含量降低了 62.63% ($40.66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 多糖含量降低了 81.47% ($4.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。从各阶段 2 个体系 EPS 中蛋白质和多糖含量的对比结果来看, 随着电场强度的增大, EPS 中蛋白质

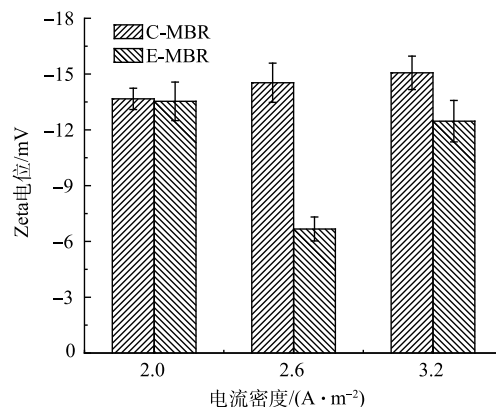


图 7 不同电流密度下污泥混合液 Zeta 电位的变化

Fig. 7 Variation of zeta potential of sludge mixture at different current densities

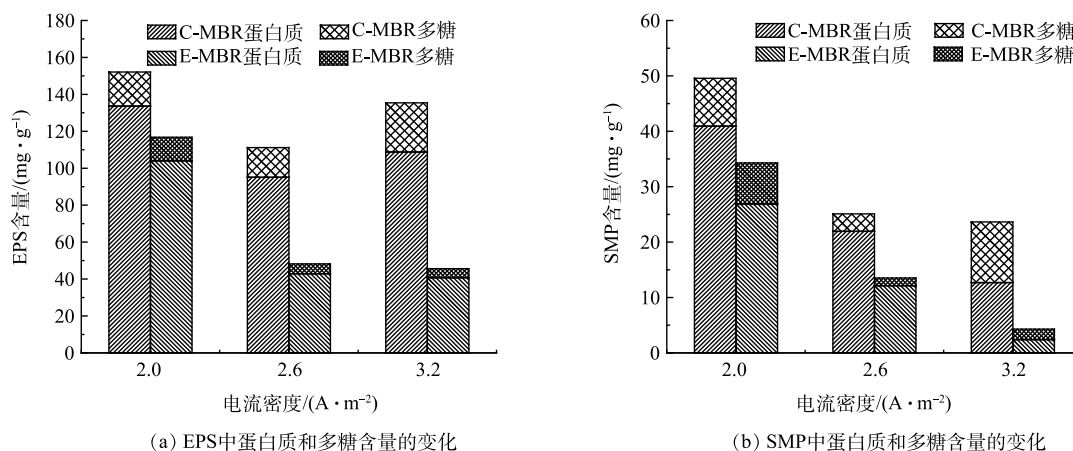


图 8 不同电流密度下 EPS 和 SMP 中蛋白质和多糖含量的变化

Fig. 8 Variation of protein and polysaccharide contents in EPS and SMP at different current densities

和多糖含量显著减少,从而在一定程度上缓解膜污染。产生此现象的原因可能有以下2点:一是电场作用可以刺激微生物活性,增强微生物的代谢能力,使得微生物不需要再分泌更多的EPS来改变生存环境,因此抑制了EPS的生成^[28];二是电场作用下体系中产生的具有高氧化作用的 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 可以致使EPS的含量降低^[29]。

系统中另一主要膜污染物质SMP中蛋白质和多糖含量的变化与EPS一致,E-MBR系统SMP中蛋白质和多糖含量随着电流密度的增大而降低。这可能是由于系统中施加了适当的电场,具有较高的有机污染物处理效率,减少了系统中活性污泥的有机负荷,从而降低了SMP中蛋白质和多糖的含量。

2) 电流密度对系统TMP的影响。跨膜压差是反应膜污染程度的重要指标之一,跨膜压差越高膜污染越严重^[30]。理论上,本研究E-MBR系统存在的电场作用会缓解膜污染情况,保持膜出水流量恒定。每个阶段TMP随时间的变化情况如图9所示。可见,每个阶段2个反应器TMP的变化均是由最初的平稳增长变为快速增长。在C-MBR中,TMP在运行前期略有增加,从第4天开始TMP迅速增加直至40 kPa。E-MBR中,从第6~8天开始,TMP的增长速率开始加快。每个阶段末期,C-MBR的TMP值分别为40.3、42.5、45.9 kPa,相对应时间下E-MBR的TMP值为18.5、14.7、13.9 kPa,分别比C-MBR降低了54.09%、65.37%和69.74%。对比3个阶段E-MBR系统TMP的增长,可以看出,电流密度越大,TMP增长越缓慢,膜污染缓解程度越明显。以上结果可以归因于以下3点:一是电场作用下,膜组件表面带负电,混合液中带负电的污泥絮体、大分子有机物或胶体在电场排斥力的作用下,向远离膜面的方向移动^[31];二是附着在膜表面的污染物质会被混合液中电场作用下产生的 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 等强氧化剂原位降解,膜污染从而得到缓解^[32];三是电场作用下污泥性质发生改变,例如污泥Zeta电位变小,污泥粒径增大,这些均可以缓解膜污染。

3) 电流密度对膜污染阻力分布的影响。根据Darcy公式算出不同电流密度下E-MBR和C-MBR体系中 R_T 、 R_m 、 R_{cp} 、 R_c 以及 R_b ,表1为两系统中的膜污染阻力分布值。

由表1可知,在第1、2、3阶段中,C-MBR的膜总阻力分别为E-MBR的1.35、1.44和2.07倍。这表明外加电场可有效减少膜阻力,缓解膜污染,延长膜的使用期限。对于膜的特定阻力(R_m 、 R_{cp} 、 R_c 、 R_b), R_c 为每个阶段下2个系统中数值差异较大的指标,第1阶段,相较于C-MBR的 R_c 值,E-MBR减少64.2%,第2阶段降低了70.7%,第3阶段减少了79.33%。以上结果表明E-MBR中膜污染得到有效控制的决定性因素为微电场作用,并且外加电场是通过有效控制膜表面的滤饼层阻力来缓解膜污染。

根据 R_m 、 R_{cp} 、 R_c 以及 R_b 所占的百分比绘

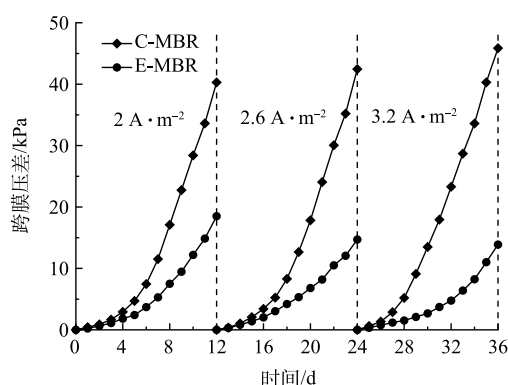


图9 不同电流密度下TMP的变化

Fig. 9 Variation of TMP at different current densities

表1 3个阶段E-MBR和C-MBR中膜阻力分布表
Table 1 Distribution of membrane resistance in E-MBR and C-MBR at three stages $10^{11} m^{-1}$

阶段	实验组	R_T	R_m	R_{cp}	R_c	R_b
第1阶段	E-MBR	3.24	0.091	1.54	0.673	0.929
第1阶段	C-MBR	4.36	0.090	1.28	1.88	1.11
第2阶段	E-MBR	2.51	0.089	1.04	0.46	0.92
第2阶段	C-MBR	3.62	0.094	0.596	1.57	1.23
第3阶段	E-MBR	2.77	0.094	1.16	0.496	1.02
第3阶段	C-MBR	5.75	0.09	1.92	2.4	1.29

制饼状图，结果如图 10 所示。电流密度为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，E-MBR 膜面滤饼层阻力占总阻力的 20.82%，相比之下 C-MBR 中 R_c 占比显著增高，增加至 43.12%。电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，E-MBR 中 R_c 占比均显著低于 C-MBR。这主要是因为：在电场力的作用下，带负电的污泥颗粒和污染物会远离膜面，从而粘附在膜组件表面的污染物质所形成的滤饼层便会少于对照组^[33]。同时，对于已经粘附在膜面的污染物质，外加电场会对其产生排斥力，在与 C-MBR 同等的曝气条件下，E-MBR 膜组件表面的污染物质更容易在曝气产生的剪切力作用下脱离膜面。

通过对比 3 个阶段 E-MBR 中 R_c 所占百分比可以看出，随着电流密度的增加， R_c 在系统总阻力中所占比例逐渐减少。这与 2.3 中的 2) 得到的“电流密度越大，TMP 增长越缓慢，膜污染缓解程度越明显”结论一致。

由图 10 可见，每个电流密度阶段下 C-MBR 和 E-MBR 中 R_m 和 R_b 占比相当， R_m 均保持在 2% 左右， R_b 均保持在 30% 左右，但是每个阶段下 R_{cp} 在 2 个反应器中的占比相差较大，且均为 E-MBR 中的 R_{cp} 占比大于 C-MBR 的 R_{cp} 占比。有研究表明^[34]，造成此差异的原因可能为，外加电场可能会

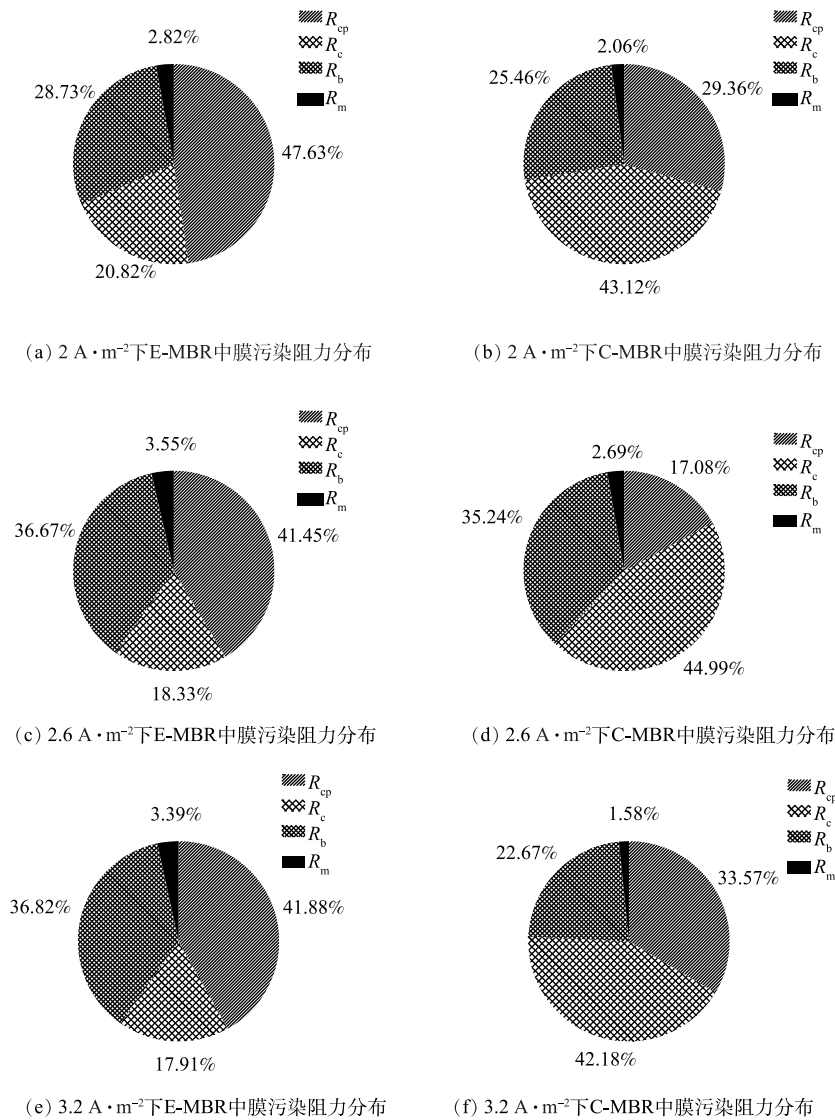


图 10 不同电流密度下膜组件污染层阻力的分布

Fig. 10 Distribution of membrane fouling resistance at different current densities

引起反应器内混合液中有机物质的增加,从而导致浓差极化阻力在膜污染中所占比例增大。

3 结论

1) 构建了外加电场 E-MBR 体系,在适宜范围内,当电流密度增大时,依赖于生物降解作用和电氧化作用, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果提升。电流密度进一步增大至 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率降低,这是因为电流密度过大会对 MBR 中活性污泥的活性产生抑制作用;系统对于 TP 的去除由于菌种对电场的耐受差异,电流密度增大至 $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时去除磷的微生物活性依旧保持,所以不会降低 TP 的去除率。

2) 对比 C-MBR 系统,外加电场促进 MLSS 的升高,且在电流密度为 $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时 MLSS 增长最快;E-MBR 中,污泥粒径更大,且污泥絮体的均匀性提高;E-MBR 中污泥的 Zeta 电位绝对值降低,有利于缓解膜污染。

3) 随着电流密度的增大, EPS 和 SMP 中蛋白质和多糖含量显著减少,且始终低于 C-MBR 系统中的含量。以 TMP 为判据,电流密度越大, TMP 增长越缓慢,膜污染缓解程度越明显。具体分析膜污染阻力的分布可以看出,膜面滤饼层阻力的占比随着电流密度的增大逐渐减少,且 E-MBR 中 R_c 占比始终显著低于 C-MBR。E-MBR 与 C-MBR 相比能有效缓解膜污染。

参考文献

- [1] LIN S S, ZHAO H Y, ZHU L P, et al. Seawater desalination technology and engineering in China: A review[J]. *Desalination*, 2021, 498: 114728.
- [2] LIU X M, DAI J, CHEN G H, et al. Evaluation of potential environmental benefits from seawater toilet flushing[J]. *Water Research*, 2019, 162: 505-515.
- [3] LI Y T, WANG Y F, GAO Y Z, et al. Seawater toilet flushing sewage treatment and nutrients recovery by marine bacterial-algal mutualistic system[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 70-79.
- [4] ZHANG H N, YUAN X, WANG H, et al. Performance and microbial community of different biofilm membrane bioreactors treating antibiotic-containing synthetic mariculture wastewater[J]. *Membranes*, 2020, 10(10): 282.
- [5] ZHANG H N, WANG H Q, JIE M R, et al. Performance and microbial communities of different biofilm membrane bioreactors with pre-anoxic tanks treating mariculture wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 295: 122302.
- [6] 周翔, 吕娜, 李秀芬, 等. Cu-NWs/RGO/PVDF导电微滤膜的制备及其抗污染性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 16(1): 281-291.
- [7] 于伯洋, 苏帆, 孙境求, 等. 电控膜生物反应器技术回顾与展望[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(12): 4215-4224.
- [8] FAN X, ZHAO H, QUAN X, et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation[J]. *Water Research*, 2016, 88: 285-292.
- [9] 印霞棐, 李秀芬, 华兆哲, 等. 电场控制MBR膜污染技术研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 127-135.
- [10] DUDCHENKO A V, ROLF J, RUSSELL K, et al. Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube-polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468(15): 1-10.
- [11] WANG S, GAO M C, SHE Z L, et al. Long-term effects of ZnO nanoparticles on nitrogen and phosphorus removal, microbial activity and microbial community of a sequencing batch reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 428-436.
- [12] WANG Z C, GAO M C, WANG Z, et al. Effect of salinity on extracellular polymeric substances of activated sludge from an anoxic-aerobic sequencing batch reactor[J]. *Chemosphere*, 2013, 93: 2789-2795.
- [13] COSTA R E D, LOBO-RECIO M A, BATTISTELLI A A, et al. Comparative study on treatment performance, membrane fouling, and microbial community profile between conventional and hybrid sequencing batch membrane bioreactors for municipal wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(32): 32767-32782.
- [14] XU L, ZHANG G Q, YUAN G E, et al. Anti-fouling performance and mechanism of anthraquinone/polypyrrole composite modified membrane cathode in a novel MFC-aerobic MBR coupled system[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5(29): 22533-22543.
- [15] LOGHAVI L, SASTRY S K, YOUSEF A E. Effect of moderate electric field frequency on growth kinetics and metabolic activity of *Lactobacillus acidophilus*[J]. *Biotechnology Progress*, 2010, 24(1): 148-153.
- [16] 印霞棐, 李秀芬, 华兆哲, 等. 电极间距对自生电场MBR去除污染物的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(8): 2164-2175.
- [17] THAMARAISELVAN T, RONEN A, LERMEN S, et al. Low voltage

- electric potential as driving force to hinder biofouling in self-supporting carbon nanotube membranes[J]. *Water Research*, 2018, 129: 143-153.
- [18] 陈文希, 李亮, 钱光升, 等. 电凝聚强化膜生物反应器处理模拟生活污水[J]. *环境工程*, 2014, 32(9): 56-60.
- [19] EMMA F, SCALSCHI L, LLORENS E, et al. NH_4^+ protects tomato plants against *Pseudomonas syringae* by activation of systemic acquired acclimation[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2015, 66(21): 6777-6790.
- [20] TOSHIHARU, MAENO, YOSHITAKA, et al. Cellular redox state protects acetaldehyde-induced alteration in cardiomyocyte function by modifying Ca^{2+} release from sarcoplasmic reticulum[J]. *American Journal of Physiology Heart and Circulatory Physiology*, 2008, 294(1): H121-H133.
- [21] 张姣. 电场耦合膜生物反应器膜污染控制和强化除磷研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- [22] CHEN M, ZHANG X, WANG Z, et al. Impacts of quaternary ammonium compounds on membrane bioreactor performance: acute and chronic responses of microorganisms[J]. *Water research*, 2018, 134: 153-161.
- [23] SU F, LIANG Y, LIU G, et al. Enhancement of anti-fouling and contaminant removal in an electro-membrane bioreactor: Significance of electrocoagulation and electric field[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117077.
- [24] HASAN S W, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 120(3): 199-205.
- [25] HUANG C, LIN J, LEE W, et al. Effect of coagulation mechanism on membrane permeability in coagulation-assisted microfiltration for spent filter backwash water recycling[J]. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 378(1): 72-78.
- [26] IBEID S, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 903-910.
- [27] SHI S, XU J, ZENG Q, et al. Impacts of applied voltage on EMBR treating phenol wastewater: Performance and membrane antifouling mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282: 56-62.
- [28] TIAN Y, LI H, LI L P, et al. In-situ integration of microbial fuel cell with hollow-fiber membrane bioreactor for wastewater treatment and membrane fouling mitigation[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64(4): 189-195.
- [29] WANG Y K, LI W W, SHENG G P, et al. In-situ utilization of generated electricity in an electrochemical membrane bioreactor to mitigate membrane fouling[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5794-5800.
- [30] HAN X M, WANG Z W, CHEN M, et al. Acute responses of microorganisms from membrane bioreactors in the presence of NaOCl: Protective mechanisms of extracellular polymeric substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(6): 3233-3241.
- [31] AKAMATSU K, LU W, SUGAWARA T, et al. Development of a novel fouling suppression system in membrane bioreactors using an intermittent electric field[J]. *Water Research*, 2010, 44(3): 825-830.
- [32] ZHENG J, MA J, WANG Z, et al. Contaminant removal from source waters using cathodic electrochemical membrane filtration: mechanisms and Implications[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(5): 2757-2765.
- [33] HUANG J, WANG Z, ZHANG J, et al. A novel composite conductive microfiltration membrane and its anti-fouling performance with an external electric field in membrane bioreactors[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 3380-3893.
- [34] 王明明. 弱电场作用下陶瓷膜MBR运行效果及膜污染控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of current density on the performance of electrically enhanced membrane bioreactor

WU Xiangmei¹, JIN Chunji^{1,2,*}, ZHANG Simin¹, ZHANG Xue¹, GAO Mengchun^{1,2}, GUO Liang^{1,2}

1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

*Corresponding author, E-mail: jinhou@ouc.edu.cn

Abstract In this study, an electrically enhanced ceramic membrane bioreactor (E-MBR) was constructed in the form of an external electric field to treat simulated seawater toilet flushing water. The effect of pollutant removal in the system at different current densities, the changing laws of activated sludge characteristics and membrane fouling behavior were analyzed. When the current density increased from $2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ to $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ and then to $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, the average removal rates of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the E-MBR system increased first and then decreased, the average removal rate of COD increased from 90.88% to 94.81% and then decreased to 86.74%, and the average removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increased from 95.31% to 96.37% and then decreased to 88.33%. Due to the electric flocculation produced by the external electric field and the difference of bacteria tolerance to electric field, the removal rate of TP in the E-MBR system at different current densities was stable above 99%, while the average removal rate of TP in C-MBR was only 20%. MLSS in E-MBR was higher than that in C-MBR system, when the current density was $2.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, the fastest increase of MLSS in E-MBR occurred, and when the current density was $3.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, the slowest increase of MLSS in E-MBR occurred. As the current density increased, the sludge particle size gradually increased, and the sludge Zeta potential (absolute value) was less than that of the C-MBR system. The content of polysaccharide and protein in soluble microbial product (SMP) and extracellular polymeric substance (EPS) also decreased with the increase of current density. As the current density increased, the growth rate of TMP decreased, and the proportion of the cake layer resistance in the total resistance of the system decreased, which showed that an external electric field can effectively alleviate membrane fouling.

Keywords current density; electrically enhanced membrane bioreactor; nitrogen and phosphorus removal; sludge properties; membrane fouling