

专题

可持续发展污水处理技术

导读语:自活性污泥法诞生的百年来,污水处理技术得到了快速发展,为各行各业的蓬勃发展和人类生存环境的改善做出了巨大贡献。然而长久以来,污水处理技术以达标排放为核心目标,忽略了其在人类可持续发展中的重要作用。污水处理中高能耗、高物耗问题日益凸显,在治理污染的同时造成了新的污染。为解决上述问题,亟待以最先进的多学科交叉知识为基础,以可持续发展为理念,开发低耗、高效的新一代污水处理技术,促进人与自然的和谐共生。

本专栏重点报道了前沿的可持续发展污水处理技术成果和研究进展,主要包括光能驱动的低碳水处理技术、电能驱动的污染物高效分解技术、低能耗脱氮技术、污水处理同步资源能源回收技术、污水处理的碳中和路径探讨等,以多维视角展现了低碳化、智能化的下一代污水处理技术发展方向,为可持续发展贡献智慧。

南开大学环境科学与工程学院环境工程系主任

“可持续发展污水处理技术”专题特约主编

王鑫 教授

《工业水处理》青年编委会编委

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0068

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



MEC 耦合 AnMBR 技术在污水处理中的研究进展

陈 妹, 杨 阳, 王 鑫

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

[摘要] 厌氧膜生物反应器(AnMBR)是一种集约型污水处理技术,因具有诸多优点而受到国内外学者的广泛关注,但运行过程中产生的膜污染问题是制约 AnMBR 进一步推广的关键影响因素。微生物电解池(MEC)耦合 AnMBR 技术是一种具有应用前景的技术,其可通过利用 MEC 阴极产氢原位冲刷污染物、增强污染物与膜面之间静电斥力的方式缓解 AnMBR 运行过程中的膜污染问题。基于此,系统综述了 MEC-AnMBR 耦合技术近年来的研究进展,介绍了 MEC-AnMBR 反应器的构成及基本原理,总结并分析了耦合系统在污染物去除、膜污染控制及能源回收中的应用情况,最后讨论了 MEC-AnMBR 耦合技术运行中的重要影响因素,并对未来 MEC-AnMBR 耦合技术的研究方向进行了展望。

[关键词] 厌氧膜生物反应器;微生物电解池;膜污染控制;生物气

[中图分类号] X703.1; TM911.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)06-0001-09

Research advances of microbial electrolytic cell integrated with anaerobic membrane bioreactor in wastewater treatment

CHEN Mei, YANG Yang, WANG Xin

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350)

Abstract: Anaerobic membrane bioreactor(AnMBR) is an intensive sewage treatment technology, and has drawn

[基金项目] 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(51922051)

considerable attention worldwide owing to its distinctive advantages. However, the inevitable problem of membrane fouling during operation is a key factor restricting the further promotion of AnMBR. The integration of microbial electrolysis cell (MEC) with AnMBR (MEC-AnMBR) technology has been proved to be a promising technology. In that system, not only the production of hydrogen on cathode of MEC could in situ stripping the pollutants, but also the enhancement of the electrostatic repulsion between the pollutants and the membrane surface could alleviate membrane fouling. Based on this, the advances in research of MEC-AnMBR in recent year were systematically reviewed. Firstly, the configuration and basic principle of MEC-AnMBR were summarized. Then, the MEC-AnMBR performance of pollutants removal, membrane fouling control and energy recovery were reviewed. Finally, the important factors influencing the operation of MEC-AnMBR coupling technology were discussed and the future research direction of MEC-AnMBR technology were proposed.

Key words: anaerobic membrane bioreactor; microbial electrolysis cell; membrane fouling control; biogas

污水的高效处理与回用是缓解水资源危机、保障用水安全的有效手段,但传统的污水处理技术存在能耗高的问题。据报道,好氧活性污泥法污水处理技术的能耗约为 $0.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ^[1],其中约 50% 的能耗被用于曝气过程。另外,污水中蕴含大量可利用的化学能,单位 COD 蕴含的化学能约为 $17.8 \sim 28.7 \text{ kJ/g}$ ^[2]。厌氧处理是提取污水中污染物能量最成熟的手段之一^[3]。

厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 是一种集膜分离技术与厌氧生物处理技术于一体的污水处理工艺,能克服传统厌氧生物处理过程中污泥流失、占地面积大的问题^[4],已被应用于市政污水^[5]、畜牧业废水^[6]及其他高有机物强度废水^[7]的处理中。但与好氧膜生物反应器 (AeMBR) 相比,AnMBR 污泥浓度更高且曝气冲刷程度受限,膜污染问题也更为严峻^[4,8],限制了其进一步推广。微生物电解池 (MEC) 是一种微生物电化学技术,可利用电活性微生物为催化剂将污水中的化学能转化为电能、清洁能源或有价值的副产物,在污水处理过程中具有较大的潜力,但单一的 MEC 技术无法满足污水再生利用的高要求^[9],污水处理效率较低,出水效果也无法保证达标。MEC-AnMBR 耦合技术是一种相辅相成的技术,能充分发挥各单元过程的技术优势,愈发受到关注。近年来,国内外学者^[10-13]通过将 AnMBR 与 MEC 耦合实现了对污水中污染物的高效去除,缓解了 MBR 运行过程中的膜污染问题,且通过回收污水中潜藏的能源从而降低了污水处理的能耗。

1 技术概述

1.1 厌氧膜生物反应器 (AnMBR)

AnMBR 作为一种新兴的污水处理技术,能同时

满足污染物处理与资源、能源回收的需求,具有剩余污泥产率低、可回收营养物质和可再生能源的优势^[14-15]。大量研究表明,AnMBR 在对高有机物强度污水 (如餐厨、猪粪等废水^[16-18], $\text{COD} > 3\,000 \text{ mg/L}$) 的处理中, COD 去除率高,且可通过能源回收降低污水处理过程中的总运行费用^[18-20]。M. KANAI 等^[21]研究发现久保田公司的 AnMBR 装置在日本酿酒厂的污水处理中是十分高效的,且 AnMBR 在对高有机物强度的餐厨污水处理中 COD 去除率高达 92%, 能量回收量约为 $1.2 \times 10^7 \text{ kJ/d}$ 。

但是, AnMBR 多通过采用沼气循环、提高错流速率的方式来提高膜面附近的湍流程度以减缓污染物附着,从而降低膜污染程度,但沼气循环过程的能耗高 ($0.7 \sim 3.4 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$)^[19,22]且膜污染缓解效果受污泥性能影响大。进一步地, AnMBR 的膜污染机制与 AeMBR 有所不同。因此,针对 AnMBR 开发低耗高效的膜污染缓解技术是十分必要的。

1.2 微生物电解池 (MEC)

与微生物燃料电池 (MFC) 相似, MEC 是一种电介导的微生物电化学技术,以电活性微生物为催化剂氧化污水中的有机物,同时将阳极作为终端电子受体并通过外电路与发生还原反应的阴极相连^[23]。值得注意的是,最初研发 MEC 系统是为了从污水中实现高效生物产氢^[24-25],通过将氧气从系统中排除,并对电路施加微弱的额外电压, MEC 的阴极表面可析出氢气^[26]。相较于其他产氢技术, MEC 在电活性微生物催化下能够克服热力学限制,在相对温和的条件下从多种有机物 (如纤维素、葡萄糖、市政污泥等) 中实现高效产氢。与直接电解水产氢 ($> 2.1 \text{ V}$) 相比, MEC 技术所需的电能输入 ($0.2 \sim 0.8 \text{ V}$) 相对较低,因此降低了制氢的电能

成本^[27]。MEC的高效低耗产氢能力使得该技术与AnMBR耦合时,能通过原位产生微小的氢气气泡对膜面污染物进行冲刷,从而缓解膜污染情况。膜污染缓解机制将在后文进一步讨论。

1.3 MEC-AnMBR耦合技术

近年来,大量研究发现通过施加微弱电场将MEC与AnMBR耦合是一种高效低耗的污水处理与膜污染缓解技术^[4,19]。在MEC-AnMBR耦合技术的研究中,大部分研究将MEC与AnMBR集成一体式^[12,28],但也有少部分研究将生物处理与产电过程、过滤过程分离^[4]。集成一体式MEC-AnMBR耦合技术多采用导电的、具有催化性能的金属膜或导电聚合物膜同时作为电极材料与膜分离介质。一体式MEC-AnMBR由于结构简单、易于连续自动化运行的优势,关注度更高。

MEC-AnMBR耦合技术的装置形式多样,笔者以一体式MEC-AnMBR为例进行介绍,装置示意图见图1^[12,23,29]。

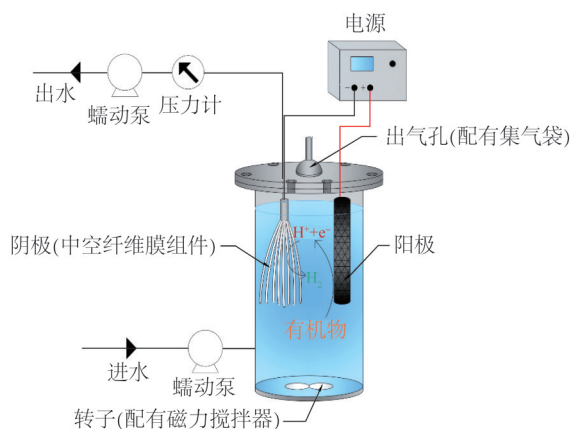


图1 一体式MEC-AnMBR耦合技术装置示意

Fig. 1 The schematic diagram of the integrated MEC-AnMBR

一体式MEC-AnMBR耦合技术多以导电膜为阴极,通过外电路与外加电源和生物阳极相连接,导电膜同时可作为分离过滤的介质。污水被体系中悬浮微生物降解,在经过生物阳极时,有机污染物被电活性微生物进一步氧化,释放的电子以阳极为终端电子受体经外电路传递至阴极,释放的质子在阴极膜表面被还原成氢气,经过处理的污水透过导电膜排出装置。例如,研究者们以镍基^[12,29]、石墨烯^[23]导电中空纤维膜(HFM)为阴极来构筑MEC-AnMBR装置,这种设计使得阴极表面产生的生物气能被用

来减缓膜污染,同时也增大了MEC技术中阴极的面积,解决了微生物电化学技术使用过程中阴极面积有限的问题。

2 MEC-AnMBR在污水处理中的应用

2.1 MEC-AnMBR强化去除污染物

2.1.1 常规有机物

污水处理过程中有机物的去除效率(常用COD去除效果表征)是评估污水处理方法处理效能的最常见指标之一。AnMBR工艺由于污泥浓度高且膜材料具有过滤拦截的作用,对有机物的去除效率处在较高的水平。但研究发现,通过耦合MEC,AnMBR能够进一步强化对有机污染物的去除。根据文献[4]、[22]和[30-33],图2总结出MEC-AnMBR耦合技术与AnMBR中COD去除率的对比。

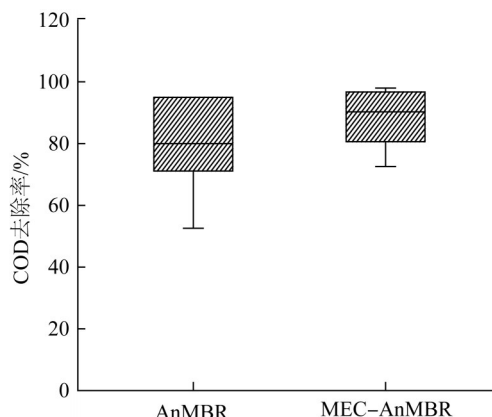


图2 MEC-AnMBR耦合技术与AnMBR中COD的去除率对比

Fig. 2 The comparison of the COD removal efficiency between MEC-AnMBR and AnMBR

从图2可以看出,MEC的引入使得MEC-AnMBR体系对COD的平均去除率提高了8.43%。这是由于通过耦合MEC,MEC-AnMBR体系能够促进体系中微生物的生长、强化微生物代谢,同时也提高了体系中微生物的多样性与丰度。Shuwen DU等^[30]的研究结果证实,虽然MEC的引入对膜组件的拦截作用增强效果不显著,但却能强化生物降解作用,使生物降解效率提高8.4%。

Yue YANG等^[33]以牛血清蛋白(BSA)、海藻酸钠(SA)和AnMBR中的上清液为模型污染物开展批次实验,探究不同外加电压及液体性质对MEC-AnMBR运行性能的影响。其研究发现,MEC-

AnMBR体系对COD的去除效率不仅与外加电压有关,而且受污染物本身性质的影响较大。这是由于阴极导电膜与带负电的污染物之间存在静电斥力,体系对电负性更强的污染物拦截去除作用更强。同时,随着外加电压从0.4 V提升到1.2 V,膜面与污染物之间的静电斥力增大,COD去除率提高了19.2%。但也有学者^[4,34-35]认为,MEC体系的外加电压 ≥ 1.2 V时会使细胞裂解,从而降低微生物生长速率与代谢性能,导致有机物去除效果恶化。

近年来,正渗透膜(FO)被引入AnMBR中代替常用的低压膜(主要包括微滤膜和超滤膜),通过组建厌氧渗透膜生物反应器(AnOMBR)来降低MBR的运行能耗。尽管在MEC-AnOMBR体系中,学者

们更关注的是MEC对AnOMBR系统中CH₄产量的提升、膜污染的控制以及浓差极化的减缓问题^[10,19,31,36],但Hanmin ZHANG等^[31]以不锈钢丝网为阴极置于三乙酸纤维素FO膜附近并与FO膜相接触,以碳刷为阳极,搭建了MEC-AnOMBR系统,该系统不仅能降低体系中盐返混通量,还将COD去除率提高了9.48%,这是由于除被厌氧消化利用外,有机物还可被碳刷阳极上的微生物进一步降解去除。

表1进一步总结了近年来MEC-AnMBR耦合技术运行中污染物去除情况、膜污染情况及生物气的产生情况。总体而言,MEC-AnMBR耦合系统对有机污染物的去除效果较好。

表1 MEC-AnMBR耦合技术的运行情况

Table 1 The performance of MEC-AnMBR

工艺类型	阳极	阴极	膜	电压/V	污染物去除情况	膜污染情况	生物气产生情况	文献
MEC-AnMBR	石墨纤维刷	镍基-HFMs	HFM	0.5~0.9	COD去除率>95%	膜污染速率为0.83 kPa/d; AnMBR对照组为1.58 kPa/d	83% CH ₄ ; <1% H ₂	[12]
MEC-AnMBR	钛网	CNTs-HFMs	HFM	-1.2	BSA去除率92.1%; SA去除率87.3%; SAB去除率56.8%	运行2 h,通量下降了1.53 L/(kPa·m ² ·h);未加电对照组下 降了3.01 L/(kPa·m ² ·h)	—	[33]
MEC-AnMBR	碳毡	钛网-HFMs	HFM	0.6	COD去除率70.6%	运行周期较AnMBR对 照组延长1.63倍	—	[4]
MEC-AnFMBR	碳布	镍网	PVDF-HFM	0.7	COD去除率85%~96%	膜污染速率为0.064 kPa/d; AnFMBR对照组为0.41 kPa/d	单位COD的CH ₄ 产率为 0.200 L/g; AnFMBR对照组为0.128 L/g	[22]
MRC-AnOMBR	碳毡	泡沫镍	FO	0.8	有机物去除率93%; TP去除率99%	—	单位COD的CH ₄ 产率为 0.190 L/g	[36]
MEC-AnMBR	钛网	CNTs-HFMs	HFM	1.2	COD去除率>95%	膜污染速率为0.67 kPa/d; 采用PVDF-HFMs的未加电 对照组为1.33 kPa/d	单位VSS的CH ₄ 产率为 0.111 L/(g·d)	[37]
AnOMEBR	碳刷	不锈钢丝网	FO	0.5	COD去除率80.61%	运行周期较AnOMBR对 照组延长1.27倍	单位COD的CH ₄ 产率为 0.281 L/g	[31]

注: AnFMBR为厌氧流化床膜生物反应器;MRC为微生物回收池。

2.1.2 其他污染物

抗性基因(ARGs)是由于抗生素的广泛使用而引起的棘手问题,威胁人类健康。而厌氧生物处理技术是ARGs转移与传播的有利载体。Zhenghao LI等^[38]研究发现,当MEC-AnMBR体系的外加电压低于0.7 V时,体系中大部分目标ARGs(*intI1*、*tetA*、*tetQ*、*tetW*、*sulI*)的绝对丰度降低;在外加电压为0.5 V时,悬浮液和出水中的*intI1*、*tetA*、*tetW*和*sulI*较开路状态下分别降低0.17~0.58 logs和0.24~0.70 logs;但当外加电压过高时(0.9 V),悬浮液和出水中的ARGs激增。

2.2 MEC-MBR的膜污染控制

2.2.1 MEC对AnMBR中膜污染的缓解效果

在MBR技术运行过程中,分离料液中有有机物的

黏附、微生物的滋长及微生物的代谢产物是造成膜污染的主要原因。在AnMBR中,由于膜组件形式各异以及沼气冲刷作用在膜面引起的剪切力较小、冲刷效果有限,膜污染问题严重。但在MEC-AnMBR耦合技术中,即使采用填充密度较高的HFM组件,原位产生的生物气气泡也可进行原位冲刷,从而减少污染物和微生物的黏附,减缓膜污染过程。

从表1可以看出,通过耦合MEC技术,AnMBR的运行周期延长,跨膜压力(TMP)增长速率显著降低或膜通量下降速率减缓。Aqiang DING等^[4]的研究发现,当施加电压由开路状态变为1.0 V时,膜面上污泥的Zeta电位绝对值由22.3 mV增大至30.9 mV,更高的污泥Zeta电位导致污泥表面的负电

荷增多,静电势升高,污泥与膜面之间的静电斥力增大,污泥在膜面的结块减少,从而可减少泥饼的形成。Yue YANG等^[33]发现外电场引起的负电位可以排斥带负电荷的污染物,从而减缓泥饼层形成的趋势。Yue YANG等^[37]还发现MEC技术的引入不仅能降低TMP的增长速率,且膜组件经清洗后分离过滤性能恢复效果更好。有意思的是,Xianbin YING等^[32]通过浸渍-碳化法制备了导电的碳化硅陶瓷膜并用于AnMBR中,通过开展抗污染性能试验发现,当对AnMBR施加外加电位为-0.5 V vs. Ag/AgCl时,膜污染速率加快(1.81 kPa/h),甚至高于不加电对照组(1.41 kPa/h);但当外加电位为-2.0 V时,膜污染速率仅为0.39 kPa/h。

在FO-MBR体系中,导致FO膜通量下降的原因有两点:一是汲取液离子反向扩散造成进料液中盐浓度升高,从而导致膜两侧渗透压下降;二是盐累积及微生物滋长导致的膜污染问题。通过耦合MEC技术,研究者们发现导电阴极膜能够减小盐反混通量,减缓汲取液中离子向料液中的反相扩散,从而缓解膜污染。Hanmin ZHANG等^[31]的研究表明,当外加电压为0.5 V时,MEC-AnOMBR中料液的电导率的增长速率[0.08 mS/(cm·d)]显著低于AnOMBR对照组[0.11 mS/(cm·d)]。Tianyu GAO等^[10]的研究也进一步证实MEC的引入能降低AnOMBR中的水通量下降速率,即水通量下降速率由每天0.73 L/(m²·h)降为0.53 L/(m²·h)。

2.2.2 MEC-AnMBR中膜污染缓解机制

膜污染是MBR技术无法避免的问题,针对不同的膜污染可采取不同的膜污染控制方法,包括制备抗菌膜、优化运行条件等。控制方法不同,缓解膜污染的机制也不相同。在MEC-AnMBR耦合技术中,MEC技术对膜污染的缓解机制可以归结为3个方面:阴极膜与污染物之间静电斥力的增强、阴极产生的氢气对膜进行的原位冲刷、外加电场对污泥性能与微生物活性的影响。

由于料液中的微生物及污染物大多呈现电负性,当对导电膜施加负电位时,污染物、微生物与膜表面的静电斥力增强,从而缓解了微生物在阴极膜表面的黏附沉积,减少了由黏附的微生物滋生引起的有机污染^[22,39]。阴极膜表面产生的氢气对污染物的原位冲刷也被认为是减缓膜污染的重要机制之

一^[12,28,30]。K. P. KATURI等^[12,23]发现,增大外加电压会使氢气产量增多,从而降低膜污染速率。V. SAPIREDDY等^[29]采用高速摄像机对MEC-AnMBR中的氢气气泡大小、分布及成核位点进行观察,发现氢气气泡的大小与产生速率也影响着TMP的增长速率,这是由于氢气气泡的产生频率与大小分布严重影响膜面污染层的流体动力学^[40-41];同时,该研究还发现从HFM膜丝底部以IV型成核方式产生的气泡更有利于膜污染的控制。进一步地,还有学者^[11-12,30]认为阴极膜表面发生的析氢反应会消耗膜区附近的质子,导致pH上升,这可能也是MEC-AnMBR耦合技术中膜污染情况缓解的原因之一。

生物污染及由微生物分泌的微生物产物是引起膜通量下降的主要原因,因此膜污染过程受分离液的组成与性质影响较大。通过对AnMBR引入MEC后的料液性质进行分析发现,MEC还可通过影响料液的组成和性质来控制膜污染过程。微生物产物包括溶解性微生物产物(SMP)与胞外多聚物(EPS),主要由蛋白质、多糖和腐殖酸组成,一般认为蛋白质和多糖是引起有机物污染的主要成分^[42]。蛋白质中的氨基带正电荷,可以中和多糖和DNA中羧基和磷酸基的负电荷,蛋白质含量的相对降低会导致带正电荷的氨基减少。已有研究^[4,37,43]表明引入MEC并增强外电场能降低体系中的蛋白质与多糖的比例,在较低的蛋白质水平下,膜表面与污染物之间的静电斥力增强,可有效缓解膜污染。除此之外,外加电场的引入还可能会增大污泥颗粒Zeta电位的绝对值、降低污泥黏度、减弱污泥颗粒间的团聚和污泥与膜面之间的吸附能,从而减缓泥饼层的形成^[4]。

2.3 MEC-MBR对生物气及微生物群落的影响

2.3.1 生物气

生物气产量与组分是衡量厌氧系统资源、能源回收能力的重要指标。在MEC-AnMBR耦合技术的研究中发现,引入MEC可提高AnMBR中的CH₄产率与产量(图3)^[10,22,31],同时还能提高CH₄在生物气中的占比。

尽管在MEC-AnMBR技术中有更多的产氢途径(包括阴极析氢反应与厌氧消化过程乙酸生成阶段产氢),但在现有的报道中,并未发现系统中氢气的累积。这是由于氢气的产生会促进嗜氢产甲烷菌的生长,从而提高CH₄的产量与产率。K. P.

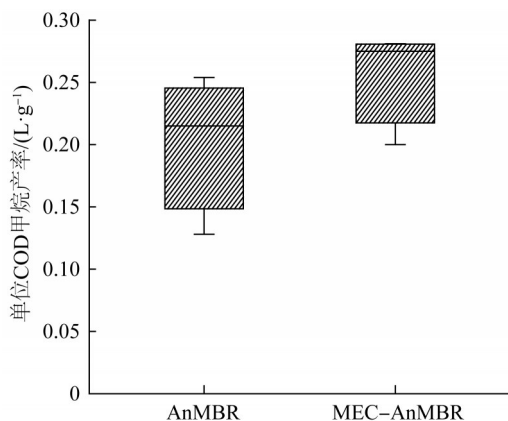


图3 MEC-AnMBR耦合技术与对照组中CH₄产率对比

Fig. 3 The comparison of CH₄ yield rate between MEC-AnMBR and the control

KATURI等^[12]研究发现,当在MEC-AnMBR中施加0.7 V的外加电压时,超过71%的底物能量被转化成富含CH₄的生物气(83% CH₄, <1% H₂)。O. EL KIK等^[22]发现,通过引入MEC,实验组MEC-AnFMBR的单位COD的CH₄平均产率(0.20 L/g)相较于An-FMBR对照组(0.128 L/g)提升了0.6倍,且生物气中CH₄占比由63%提升至80%。

在将MEC引入AnOMBR技术的研究中,也得到了相同的规律。Haimin ZHANG等^[31]通过引入MEC,将AnOMBR中单位COD的CH₄产率由0.254 L/g提升到0.281 L/g,增大了10.07%。Tianyu GAO等^[10]的研究中更是利用MEC-AnOMBR技术对污水厌氧处理中的生物气进行了净化,经过60 d的运行后,生物气中CH₄的比例达到90%,且CH₄产率较AnOMBR对照组提升1.6倍。

2.3.2 微生物群落

在MEC-AnMBR系统中,CH₄主要通过嗜乙酸产甲烷菌直接由乙酸生成和嗜氢产甲烷菌利用阴极表面产生的氢生成。由于阴极膜表面会原位产氢,因此更有利于嗜氢产甲烷菌的生长。从热力学角度看,产甲烷菌更倾向于利用氢气来产生CH₄而非乙酸盐;从微生物学方面看,嗜氢产甲烷菌生长速度快,生长周期短于嗜乙酸产甲烷菌^[31,44];进一步地,一些已知的甲烷杆菌科物种是亲碱性的,在pH为8.1~9.1范围的环境中生长旺盛^[12]。因此,嗜氢产甲烷菌更适合在MEC-AnMBR中富集,从而提高CH₄在生物气中的占比与产率。

K. P. KATURI等^[12]通过定期改变施加在MEC-AnMBR上的电位发现,嗜氢产甲烷菌*Methanobacte-*

riales (99.8%)在阴极占主导地位,而混合营养性产甲烷菌(*Methanosarcinacea*)仅占0.2%,嗜乙酸产甲烷菌在电极及溶液中均未检出,该MEC-AnMBR中CH₄的产生主要是通过氢营养型甲烷化。Tianyu GAO等^[10]对MEC-AnOMBR与AnOMBR对照组中的微生物群落分析发现,*Methanosaeta* (嗜乙酸产甲烷菌)是对照组中的主要优势菌种,说明乙酸转化为CH₄是其主要产甲烷路径;在耦合MEC后,AnOMBR中甲烷菌属(*Methanobacterium*)的丰度从24.1%增加到32.7%,且嗜氢产甲烷菌(*Methanobacterium*和*Methanobrevibacter*)的丰度从16.6%增加到55.5%。Yue YANG等^[37]也同样发现了嗜氢产甲烷菌(*Methanomonassiliicoccus*, *Methanosarcina*, *Methanobacterium*和*Methanoregula*)在MEC-AnMBR中的富集。

3 影响MEC-MBR运行性能的因素

在MEC系统中,外加电压与阴极比表面积(SCSA,单位体积反应器的阴极面积)对MEC的产氢速率影响较大,而装置的构型也将影响水体的流态等,因此以上因素都可能对MEC-AnMBR体系的运行性能产生影响。

3.1 外加电压

外加电压/电位是影响MEC技术运行性能的重要参数之一,其大小会影响析氢过程的能量平衡和析氢速率^[45]。理论上,随着外加电压的增大^[45],析氢速率增大,膜表面气泡形成速率加快,从而冲刷效应增强,膜污染速率减小。近年来,学者们针对电压/电位对MEC-AnMBR系统的影响展开了研究,MEC-AnMBR运行性能的影响因素见表2。

C. M. WERNER等^[23]的研究表明外加电压的增大能够提高氢气产生速率,降低膜污染速率,但MEC-AnMBR体系中并不是外加电压越大越好。Zhenghao LI等^[38]发现当外加电压为0.9 V时,MEC-AnMBR体系初期的运行性能(COD、生物气产量和组分)良好,但运行后期污染物去除效率下降,且CH₄产率降低,认为这是由于过高的电压会诱导产生氧化应激压力,引起严重的细胞破裂,导致厌氧污泥代谢活性降低^[46]。

值得注意的是,Xianbin YING等^[32]的近期研究却发现,当对阴极膜施加-0.5 V vs. Ag/AgCl电位时,相比于AnMBR对照组,MEC-AnMBR实验组膜污染速率甚至更快;但当施加电位<-1.0 V vs. Ag/AgCl时,实验组

表2 MEC-AnMBR运行性能的影响因素

Table 2 The factors affecting the performance of MEC-AnMBR

工艺	影响因素	因素水平	运行情况	文献
MEC-AnMBR	外加电压	0、0.4、0.6、0.8、1.2 V	当外加电压为0.6 V时,运行性能最佳,COD去除率可达70.6%,较AnMBR对照组提升49.4%;运行周期延长1.63倍	[4]
MEC-AnMBR	外加电压	0、0.5、0.7、0.9 V	增大外加电压能增强氢气产生速率与回收率; 当电压分别为0.5、0.7、0.9 V时,库仑效率分别为53%、81%、65%; 当电压为0.7 V时,超过71%的底物能量被转化成富含CH ₄ 的生物气,运行净能耗仅为0.27 kW·h/m ³	[12]
MEC-AnMBR	外加电压	0、0.5、0.7、0.9 V	增大外加电压可显著改善体系运行情况(包括CH ₄ 产量及电流密度); 长期施加0.9 V电压会使系统运行性能恶化,促进ARGs的水平基因转移	[38]
MEC-AnMBR	外加电压	0.7、0.9 V	当外加电压为0.9 V(0.09 kPa/d)时,体系中膜污染情况缓解, 膜污染速率较外加电压为0.7 V(0.18 kPa/d)时显著降低	[23]
	反应器构型	矩形、圆柱形	矩形装置中膜面有机污染层厚度(0.4 μm)较圆柱形装置(4.0 μm)显著降低; 矩形装置中出水水质优于圆柱形装置	
MEC-AnMBR	外加电压	0、0.4、0.8、1.2、1.4 V	1.2 V为最佳电压; 阴极膜可通过排斥带负电污染物,阻碍凝胶层的形成,有效减少膜污染; 最佳电压条件下膜污染速率(1.2 kPa/d)较未加电对照组(2.0 kPa/d)显著降低	[33]
MEC-AnMBR	外加电位	-0.5、-1.0、-2.0 V vs. Ag/AgCl	电位大小与CH ₄ 产生速率无关,但电位越负会促进分解代谢,促使有机物转变为CO ₂ ; 电位<-1.0 V时,膜抗污染性能提高,运行周期延长; 电位为-0.5 V时,膜污染情况加剧	[32]
MEC-AnMBR	SCSA	2、4、8 m ² /m ³	当SCSA为8 m ² /m ³ 时,气泡粒径最小;随着SCSA的增大,气体原位冲刷效果越明显,污染速率越慢	[29]

的运行周期可提高至对照组的3倍以上;进一步地,研究还发现外加电位对CH₄产生速率影响较小,但却会促使有机物转化为CO₂。该研究的结论与前有文献存在较大差异,可能是由于该研究中所用陶瓷膜性能与聚合物分离膜存在区别的缘故。

3.2 其他影响因素

除外加电压/电位外,SCSA对MEC体系中氢气的产生影响也较大^[47],但目前针对SCSA对MEC-AnMBR系统运行性能的影响研究较少。2019年,V. SAPIREDDY等^[29]研究了不同SCSA(2、4、8 m²/m³)对MEC-AnMBR中电流密度、TMP、生物气量与组成变化的影响,发现SCSA为8 m²/m³的MEC-AnMBR中产生的气泡粒径最小(45~114 μm),且随着SCSA的增大,MEC-AnMBR的膜污染速率减小。增大SCSA可加强原位产生气泡引起的冲刷作用,从而降低膜污染的倾向。

C. M. WERNER等^[23]还研究了反应器构型对MEC-AnMBR性能的影响,认为相比于圆柱形装置,矩形装置能够降低膜污染速率,减缓生物污染层的形成,但作者并未对装置构型影响MEC-AnMBR运行性能的原因进行解释。但由于该研究中2种构型装置的SCSA不同(矩形装置SCSA为8.6 m²/m³,圆柱形装置中仅为4 m²/m³),且2种构型装置中阴阳极摆放位置及摆放距离也不相同,因此,并不能排除这些因素对MEC-AnMBR运行性能的影响。

4 结语与展望

MEC-AnMBR耦合技术综合了2种技术的优点,是一种相辅相成、“互利互惠”的污水处理技术。该技术既能解决MEC技术单独使用时出水水质难以达标的问题,又能通过多种机制减缓传统AnMBR技术中的膜污染问题,是一种集约型、低耗高效的污水处理技术,符合碳中和背景下水污染技术的发展需求。

未来对MEC-AnMBR耦合技术的研究还需着重考虑以下几点:

(1)现有的研究对能耗衡算的报道较少,后续研究应针对能量回收与能量消耗进行数据分析,并将其作为评估分析的指标,以便建立一个“收支”平衡的处理系统。

(2)系统的放大应用一直是微生物电化学技术面临的挑战,AnMBR技术配置紧凑、占地面积小,能作为微生物电化学技术放大应用的有效手段之一。

(3)污水处理过程中,水资源的再生与循环利用能源自给率高,是“双碳”背景下抵消污水处理过程碳足迹的重要途径,而污水处理出水中有毒、有害难降解有机污染物去除率低是限制水回用的关键。通过调控电位、污泥龄等关键参数,筛选特定污染物的代谢功能菌或建立新的代谢通路,实现污水中难降解污染物的高效处理,进而实现水资源的回用,也将进一步拓展MEC-AnMBR在污水处理与回用领域的应用范围。

参考文献

- [1] MCCARTY P L, BAE J, KIM J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer: Can this be achieved? [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17): 7100-7106.
- [2] HEIDRICH E S, CURTIS T P, DOLFING J. Determination of the internal chemical energy of wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 827-832.
- [3] 曲久辉, 赵进才, 任南琪, 等. 城市污水再生与循环利用的关键基础科学问题 [J]. 中国基础科学, 2017, 19(1): 6-12.
QU Jiuhui, ZHAO Jincai, REN Nanqi, et al. Critical fundamental scientific problems in reclamation and reuse of municipal wastewater [J]. China Basic Science, 2017, 19(1): 6-12.
- [4] DING Aqiang, FAN Qin, CHENG Ran, et al. Impacts of applied voltage on microbial electrolysis cell-anaerobic membrane bioreactor (MEC-AnMBR) and its membrane fouling mitigation mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 630-635.
- [5] CHEN Cheng, GUO Wenshan, NGO H H, et al. Impact of reactor configurations on the performance of a granular anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 121: 131-138.
- [6] PADMASIRI S I, ZHANG Jiangzhao, FITCH M, et al. Methanogenic population dynamics and performance of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating swine manure under high shear conditions [J]. Water Research, 2007, 41(1): 134-144.
- [7] CHEN Han, CHANG Sheng, GUO Qingbin, et al. Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor [J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 105: 321-331.
- [8] GAO W J, LIN H J, LEUNG K T, et al. Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 374(1/2): 110-120.
- [9] YUAN Heyang, HE Zhen. Integrating membrane filtration into bioelectrochemical systems as next generation energy-efficient wastewater treatment technologies for water reclamation: A review [J]. Bioresource Technology, 2015, 195: 202-209.
- [10] GAO Tianyu, ZHANG Hanmin, XU Xiaotong, et al. Integrating microbial electrolysis cell based on electrochemical carbon dioxide reduction into anaerobic osmosis membrane reactor for biogas upgrading [J]. Water Research, 2021, 190: 116679.
- [11] KATURI K P, KALATHIL S, RAGAB A, et al. Dual-function electrocatalytic and macroporous hollow-fiber cathode for converting waste streams to valuable resources using microbial electrochemical systems [J]. Advanced Materials, 2018, 30(26): 1707072.
- [12] KATURI K P, WERNER C M, JIMENEZ-SANDOVAL R J, et al. A novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor (AnEMBR) with conductive hollow-fiber membrane for treatment of low-organic strength solutions [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12833-12841.
- [13] NEOH C H, NOOR Z Z, MUTAMIM N S A, et al. Green technology in wastewater treatment technologies: Integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 582-594.
- [14] MEI Xiaojie, WANG Zhiwei, MIAO Yan, et al. Recover energy from domestic wastewater using anaerobic membrane bioreactor: Operating parameters optimization and energy balance analysis [J]. Energy, 2016, 98: 146-154.
- [15] MEI Xiaojie, WANG Zhiwei, MIAO Yan, et al. A pilot-scale anaerobic membrane bioreactor under short hydraulic retention time for municipal wastewater treatment: Performance and microbial community identification [J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2018, 8(1): 58-67.
- [16] XIAO Xiaolan, HUANG Zhenxing, RUAN Wenquan, et al. Evaluation and characterization during the anaerobic digestion of high-strength kitchen waste slurry via a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2015, 193: 234-242.
- [17] CHENG Hui, HIRO Y, HOJO T, et al. Upgrading methane fermentation of food waste by using a hollow fiber type anaerobic membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 386-394.
- [18] BU Fan, DU Shiyun, XIE Li, et al. Swine manure treatment by anaerobic membrane bioreactor with carbon, nitrogen and phosphorus recovery [J]. Water Science and Technology, 2017, 76(7/8): 1939-1949.
- [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] AMHA Y M, CORBETT M, SMITH A L. Two-phase improves performance of anaerobic membrane bioreactor treatment of food waste at high organic loading rates [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(16): 9572-9583.
- [21] KANAI M, FERRE V, WAKAHARA S, et al. A novel combination of methane fermentation and MBR—Kubota submerged anaerobic membrane bioreactor process [J]. Desalination, 2010, 250(3): 964-967.
- [22] EL KIK O, ISSA L, KATURI K P, et al. Coupling anaerobic fluidized membrane bioreactors with microbial electrolysis cells towards improved wastewater reuse and energy recovery [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105974.
- [23] WERNER C M, KATURI K P, HARI A R, et al. Graphene-coated hollow fiber membrane as the cathode in anaerobic electrochemical membrane bioreactors: Effect of configuration and applied voltage on performance and membrane fouling [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(8): 4439-4447.
- [24] LIU Hong, GROT S, LOGAN B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(11): 4317-4320.
- [25] ROZENDAL R A, HAMELERS H V M, EUVERINK G J W, et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocata-

- lyzed electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(12): 1632-1640.
- [26] CALL D, LOGAN B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3401-3406.
- [27] ZHANG Yifeng, ANGELIDAKI I. Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges[J]. Water Research, 2014, 56: 11-25.
- [28] KATURI K P, BETTAHALI N M S, WANG Xianbin, et al. A microfiltration polymer-based hollow-fiber cathode as a promising advanced material for simultaneous recovery of energy and water[J]. Advanced Materials, 2016, 28(43): 9504-9511.
- [29] SAPIREDDY V, RAGAB A, KATURI K P, et al. Effect of specific cathode surface area on biofouling in an anaerobic electrochemical membrane bioreactor: Novel insights using high-speed video camera[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 577: 176-183.
- [30] DU Shuwen, SUN Chao, DING Aqiang, et al. Microbial dynamics and performance in a microbial electrolysis cell-anaerobic membrane bioreactor[J]. Journal of Zhejiang University: Science A, 2019, 20(7): 533-545.
- [31] ZHANG Hanmin, JIANG Wei, CUI Hongtao. Performance of anaerobic forward osmosis membrane bioreactor coupled with microbial electrolysis cell (AnOMEBR) for energy recovery and membrane fouling alleviation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 375-383.
- [32] YING Xianbin, HUANG Jingjing, SHEN Dongsheng, et al. Fouling behaviors are different at various negative potentials in electrochemical anaerobic membrane bioreactors with conductive ceramic membranes[J]. Science of the Total Environment, 2021, 761: 143199.
- [33] YANG Yue, QIAO Sen, JIN Ruofei, et al. Fouling control mechanisms in filtrating natural organic matters by electro-enhanced carbon nanotubes hollow fiber membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 553: 54-62.
- [34] CHEN Ying, YU Bao, YIN Changkai, et al. Biostimulation by direct voltage to enhance anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. RSC Advances, 2016, 6(2): 1581-1588.
- [35] ZHANG Shuo, YANG Kai, LIU Wei, et al. Understanding the mechanism of membrane fouling suppression in electro-anaerobic membrane bioreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129384.
- [36] HOU Dianxun, LU Lu, SUN Dongya, et al. Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors[J]. Water Research, 2017, 114: 181-188.
- [37] YANG Yue, QIAO Sen, JIN Ruofei, et al. Novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor with a CNTs hollow fiber membrane cathode to mitigate membrane fouling and enhance energy recovery[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(2): 1014-1021.
- [38] LI Zhenghao, YUAN Li, GENG Yikun, et al. Evaluating the effect of gradient applied voltages on antibiotic resistance genes proliferation and biogas production in anaerobic electrochemical membrane bioreactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125865.
- [39] CHEN Mei, LEI Qian, REN Lehui, et al. Efficacy of electrochemical membrane bioreactor for virus removal from wastewater: Performance and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2021, 330: 124946.
- [40] CUI Z F, CHANG S, FANE A G. The use of gas bubbling to enhance membrane processes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 221(1/2): 1-35.
- [41] JI Lei, ZHOU Jiti. Influence of aeration on microbial polymers and membrane fouling in submerged membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276(1/2): 168-177.
- [42] CHEN Mei, ZHANG Xingran, WANG Zhiwei, et al. QAC modified PVDF membranes: Antibiofouling performance, mechanisms, and effects on microbial communities in an MBR treating municipal wastewater[J]. Water Research, 2017, 120: 256-264.
- [43] WANG Jicun, ZHAO Shuai, KAKADE A, et al. A review on microbial electrocatalysis systems coupled with membrane bioreactor to improve wastewater treatment[J]. Microorganisms, 2019, 7(10): 372.
- [44] BO Tao, ZHU Xiaoyu, ZHANG Lixia, et al. A new upgraded biogas production process: Coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 45: 67-70.
- [45] SLEUTELS T H J A, TER HEIJNE A, BUISMAN C J N, et al. Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications[J]. ChemSusChem, 2012, 5(6): 1012-1019.
- [46] PANDIT S, SHANBHAG S, MAUTER M, et al. Influence of electric fields on biofouling of carbonaceous electrodes[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(17): 10022-10030.
- [47] CALL D F, MERRILL M D, LOGAN B E. High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 2179-2183.
- [作者简介] 陈妹(1993—), 博士, 讲师。E-mail: mei-chen1228@nankai.edu.cn。通讯作者: 王鑫, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: xinwang1@nankai.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-04-12(修改稿)