微生物学报 Acta Microbiologica Sinica 2021, 61(8): 2427–2441 http://journals.im.ac.cn/actamicrocn DOI: 10.13343/j.cnki.wsxb.20200589



Research Article

厌氧 E-MBR 反应器在焦化废水处理中的微生物特性研究

杨爽¹, 宋迪慧¹, 安路阳^{1*}, 张立涛¹, 柳丽芬², 屈泽鹏¹, 徐歆未¹, 李红欣¹ ¹中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 环境工程院士专家工作站, 辽宁省钢铁行业废水深度处理技术工程 研究中心, 辽宁 鞍山 114000 ²大连理工大学海洋科学与技术学院, 辽宁 大连 116000

摘要:【目的】将厌氧的膜生物反应器(MBR)与微生物燃料电池(MFC)耦合的厌氧电辅助膜生物反应器 (E-MBR)应用于实际工业焦化废水处理。【方法】通过正交实验优化了反应器进水的培养条件为 PO4³⁻ 14.3 mg/L、Fe²⁺0.2 mg/L、Fe³⁺0.1 mg/L、Co²⁺0.1 mg/L 和 Mn²⁺0.2 mg/L。在此条件下考察了该反应器 对系统中有机污染物的去除效率及厌氧污泥的污泥特性、产电性能、胞外聚合物(EPS)、微生物群落结 构及膜污染的影响。【结果】结果表明,与未优化的培养条件相比,工业焦化废水 COD 的去除率提高 了 23%;污泥浓度(MLSS)、比重、沉降速度增加,污泥体积指数(SVI)降低,表明污泥颗粒化及沉降性 能提高;污泥中溶解性 EPS (SMP)、松散态 EPS (LB-EPS)及紧密结合态 EPS (TB-EPS)这 3 种组分中的 蛋白质与多糖的比例(P/C)分别降低 0.12、0.25 和 0.16,表明污泥更易于被降解;厌氧污泥的产电性能 增强;高通量分子测序结果表明,反应器中污泥的群落结构发生了明显的变化,优势菌群突出;经扫描 电镜(SEM)对比结果表明,反应器阴极膜的污染情况也得到了一定的减缓。【结论】优化进水培养条件 可以达到使反应器污水处理效率提高、清理周期缩短和运行更稳定等效果,对于工业废水处理技术的节 能环保方面提供一定的理论依据。

关键词: 厌氧电辅助膜生物反应器, 正交优化实验, 污泥特性, 导电性能, 微生物群落结构, 膜污染

膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)作 为一种将生物技术和膜分离技术相结合的污水处 理反应器,具有结构紧凑、剩余污泥产量低且出 水水质好等优点^[1-2],但由于运行过程中易出现严 重的膜污染问题,成为其被广泛应用于工业废水 处理产业中的最主要障碍。目前已有研究者^[3]提出 将 MBR 与微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC) 耦 合 , 耦 合 系 统 (electrical membrane

^{*}通信作者。E-mail: anluyang2008@126.com

基金项目:国家工程研究中心创新能力建设项目(2013706);国家重点研发计划-煤炭清洁高效利用和新型节能技术重点专项 (2017YFB0603500);辽宁省科学技术计划(2018230004)

收稿日期: 2020-09-14; 修回日期: 2020-11-20; 网络出版日期: 2021-03-24

bioreactor, E-MBR)中阳极表面参与氧化还原的菌种将产生的电子传递到阳极,再通过外部电路传递到阴极膜,而产生的质子则通过 MFC 内部电场转移至阴极膜,该内部电场对带正电的质子起到驱动作用的同时,还使阴极膜与污泥微生物和细胞胞外聚合物(EPS)等本身带负电荷特性的物质起到排斥作用,从而减少膜污染。然而目前对E-MBR 技术的相关研究仍停留在实验室阶段,且处理的废水均为 COD 值较低(500–1500 mg/L)的模拟废水,距离投入工业化使用仍有一定差距。

对于水质成分复杂,主要污染物为酚类、多 环芳烃和杂环化合物等难降解有机物的高浓度工 业焦化废水,相较于好氧生物处理法,厌氧生物 处理法对其有更高的耐受性和更高的处理能力并 且在降解有机污染物的过程中节省了曝气所产生 的能耗,是一种高效能、低能耗的技术。但是由 于厌氧微生物普遍存在生长世代时间长、增殖速 度慢和对环境条件敏感等缺点,使得厌氧反应器 较难启动^[7],从而导致该技术的工业化运行和应用 受到很多限制。

因此,除了考虑微生物对无机营养盐(COD 与 N、P 的配比)的需求外,还需要考虑加强厌氧污 泥微生物性能及提高产电菌的产电性能。在已有 的研究工作中,通过添加微量元素已经被证实可 以调控厌氧反应器中的微生物代谢活性、污泥颗 粒化程度和氧化还原介质的含量,进而影响厌氧 反应器的整体性能。朱丹等^[8]以皂素废水为研究对 象,在厌氧污泥处理废水的过程中以不同的组合 方式添加微量元素 Co²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺,结果 表明 Co²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺对厌氧污泥中甲烷菌的生长 繁殖有促进作用,添加这 3 种元素后,COD 的降 解率提高了 10%左右,而添加 Mg²⁺则可增加厌氧 过程的稳定性; 董春娟等^[9]和 Takashima 等^[10]研究 表明向厌氧反应器中添加微量元素尤其是 Fe²⁺、 Co²⁺、Ni²⁺的加入有利于污泥颗粒化,可提高乙酸 的利用率, 缩短水力停留时间, 同时也会使污泥 菌群中优势菌发生变化,提高污染物的降解率, 且对毒性物质产生拮抗作用。Yang 等^[11]确定了具 有导电活性的细菌胞外电子转移的途径中存在通 过核黄素这类介体的内/外源介导间接实现电子转 移的过程,而 Morgenstern 等^[12]发现 Cu²⁺和 Cd²⁺ 可以诱导细菌、真菌和植物等产生核黄素。由此 可见,金属离子可以诱导细菌等生成核黄素,通 过核黄素增强细胞外的电子转移,进而提高微生 物电化学系统的产电性能^[13]。Gai 等^[14]研究了金 属元素对微生物燃料电池阳极输出电压的影响, 结果表明当阳极电解液中含有适当浓度的 Cu²⁺、 Ni²⁺时,产电性能得到提高。常定明等^[15]研究发现 在微生物燃料电池中,金属离子不仅能影响微生 物的活性、参与阳极生物膜形成、调节阴极液 pH, 还能加速阳极电子传递、降低过电位、提高功率 输出从而影响溶液的电导率和反应器的内阻。 Zhang 等^[16]通过实验发现,在微生物燃料电池中 加入 Mg²⁺后,反应器的电化学活性及产电微生物 量明显增加,燃料电池的输出功率提高。Zhang 等[17]在微生物燃料电池(MEC)反应器中加入三价 铁离子,明显促进了厌氧消化反应和阳极的氧化 作用,同时通过变性梯度凝胶电泳(DEEG)技术分 析表明,经过金属离子的作用后,阳极生物膜上 的微生物群落优势菌群也发生了变化。然而,添 加微量金属元素对厌氧 E-MBR 处理实际焦化废 水的性能的影响研究目前仍未见报道。

鉴于此,本文研究了利用厌氧 E-MBR 反应器 处理实际难降解焦化废水,并在此基础上,通过 添加营养元素及微量金属元素来优化培养条件, 讨论优化条件对污泥特性、产电性能、泥水混合 物中 EPS 变化、污泥微生物种群结构变化以及膜 污染等的影响,以期为厌氧 E-MBR 反应器维持稳 定高效运行提供基础理论的支持。

1 材料和方法

1.1 实验材料

采用鞍山某焦化厂污水处理站的厌氧污泥作 为反应器阳极污泥,并掺入活性炭颗粒为微生物 提供附着生长基质(活性炭颗粒与污泥的干重比 为 9:1),实验用水为该焦化厂蒸氨后的焦化废水 (COD 4726 mg/L, pH 9.6)

进水培养条件优化营养元素碳、氮、磷分别 采用葡萄糖、硝酸铵、磷酸二氢钾调节,金属元 素分别采用氯化铁、氯化亚铁、氯化钴、氯化镍 和硫酸锰调节。

1.2 测定方法

1.2.1 化学需氧量(COD)测定: COD 数值的测定 采用联华 5B-3(B)型 COD 快速测定仪(兰州连华环 保科技有限公司,出厂日期: 2012 年 6 月)测定。

COD 的去除率计算公式如公式(1)所示。

 $COD 去除率 = \frac{COD_{\#k} - COD_{\#k}}{COD_{\#k}} \times 100\%$ (1)

式中, COD _{进*}为反应器进水口处取水样的 COD 值, mg/L; COD _{出*}为反应器出水口取水样的 COD 值, mg/L。

1.2.2 污泥特性: 污泥浓度(MLSS)测定采用差温加热法^[18]、污泥体积指数(SVI)的测定采用 30 min 沉淀法^[19]; 污泥比重、污泥沉降速度测定方法参 考江南大学的相关学位论文^[20]。 **1.2.3** 产电性能:利用饱和甘汞参比电极检测反应器阴、阳极的相对电极电势。

1.2.4 污泥胞外聚合物(EPS)提取与组成分析: EPS 的提取:采用热提取的方式提取^[21]。50 mL 污泥混合液,4000 r/min 离心 5 min,取上清液经 0.45 µm 滤膜过滤即得溶解态 S-EPS (即 SMP);将 上一步离心得到的污泥用 50 °C 的 0.85% NaCl 溶 液补充至原体积(50 mL)搅拌使污泥再悬浮,立即 用涡流混合器(磁力搅拌 50 °C)混合 1 min 后,将 污泥混合液在 4000 r/min 下离心 10 min,取上清 液经 0.45 µm 滤膜过滤即得松散结合态 EPS (即 LB-EPS);再将第二步的剩余污泥用 0.85% NaCl 溶液补充至原体积(50 mL)搅拌使污泥再悬浮 至 50 mL,在 80 °C 条件下保温 30 min,然后在 4000 r/min 下离心 15 min,取上清液经 0.45 µm 滤 膜过滤即得紧密结合态 EPS (即 TB-EPS)。

EPS 组成成分分析: EPS 的主要组成成分为 一般蛋白质和多糖,约占粗 EPS 干重的 70%-80%, 其余含量较少的常见物质为腐殖质、核酸和氨基 酸等,所以,通常以 EPS 中蛋白质及多糖的含量 变化来表示 EPS 的组成结构变化。蛋白质的含量 采用 Folin-Loury 酚分光光度法测定(以牛血清白 蛋白为标准),多糖的含量采用苯酚-磺酸法测定^[22] (以葡萄糖为标准)。

1.2.5 微生物群落结构分析: 污泥微生物群落结构采用高通量分子测序进行分析。采用试剂盒 E.Z.N.A[™] Mag-Bind Soil DNA Kit (OMEGA, USA) 提取污泥中微生物的 DNA,采用 Qubit3.0 DNA 试剂盒(Thermo Fisher, USA)对基因组 DNA 精确 定量后,以确定 PCR 反应应加入的 DNA 量。细菌、古细菌和真菌的 PCR 扩增区间为 V3–V4、V3–V4、ITS1–ITS2。通过 2%琼脂糖凝胶电泳对

扩增的 PCR 产物进行提取测定文库的大小,再使 用 Qubit3.0 荧光定量仪进行文库浓度测定。在 Illumina Miseq[™]平台上完成测序后,将初始数据 储存入数据库(16S 细菌古菌核糖体数据库: RDP 数据库、Silva 数据库、NCBI 16S 数据库; ITS 真 菌数据库: RDP 数据库、Unite 数据库),数据经 处理和统计后(软件: Cutadapt、Pear、Prinseq), 进行主成分 PCA 分析、OTU 聚类分析(软件: Usearch)及物种分类分析。

1.2.6 膜污染:采用 SU8010 型扫描电子显微镜 (GATAN, USA)进行表征,通过 SEM 图观察优化 培养条件前后两种不同情况下膜表面的形貌,判 断其对膜污染状况。

扫描电镜检测样品的预处理方法:通过机械 振荡法去除膜表面的泥饼层后,从膜组件中剪取 边长为1 cm 的正方形膜块,风干后上机拍摄 SEM 图片。

也可以通过膜通量来表征膜的污染情况。采 用恒压虹吸方式,在9.8 kPa 恒压条件下,以焦化 废水为测试水样进行膜通量测试,膜通量按公式 (2)计算:

 $F = V / (\Delta t \cdot A) \tag{2}$

式中, F 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为过滤出水容 量, mL; Δt 为过滤时间, min; A 为有效膜面积, cm²。

1.3 实验装置及运行方式

该实验的装置为一体式的厌氧 E-MBR 反应 器, E-MBR 反应器的实验装置如图 1 所示。主体 由阳极室、阴极室及间隔层构成。阳极室的体积 为 2.34 L, 尺寸为 12 cm×6.5 cm×30 cm, 阳极室 内按干重比为 9:1 的比例填充粒径为 1–2 mm 的活 性炭颗粒和厌氧活性污泥作为生物阳极,活性炭 粒的添加给微生物提供附着生长的基质的同时还 可提高产电微生物间的电子传导效率。将直径 φ 0.9 cm 的碳棒插入阳极填料内作为阳极电极。间 隔层体积为 0.68 L,尺寸 6.5 cm×3.5 cm×30 cm, 内填充石英砂颗粒,目的是阻隔阳极室填料及出 水中的悬浮物质。阴极室体积为 0.975 L,尺寸为 5 cm×6.5 cm×30 cm,阴极室使用实验室自制的聚 偏氟乙烯(PVDF)催化膜作为阴极,膜组件面积为 195 cm²,阴极室底部设置曝气装置,外接曝气泵, 目的是在膜表面产生剪切力减缓膜污染的同时提 高传质系数,促进微生物的氧还原反应。阴阳极 电极间通过铜丝连接,并在铜丝间接入 100 Ω 电 阻作为外接电阻。

实验室自制的负载 Co 单原子氮掺杂碳多孔 PVDF 碳纤维催化膜(Co SACs-NC/PVDF)的制备 是将以 ZnCo-MOFs 双金属有机骨架为前驱体经 高温碳化制得的负载 Co 单原子氮掺杂多孔碳催 化剂添加到 PVDF 铸膜液中,涂覆到碳纤维基体 上进行相转化得到的。

实验采用连续非循环进水方式,通过恒流泵 控制进出水流速,使水力停留时间控制为 72 h, 控制阳极室温度为(30±5) ℃。





Figure 1. Schematic of E-MBR. 1: water inlet; 2: water outlet; 3: anode carbon rod; 4: resistance; 5: cathode membrane; 6: anode chamber; 7: bay level; 8: cathode chamber; 9: aeration pump.

2 结果和讨论

在相同运行条件下,分别利用传统膜生物反应器(MBR)及耦合燃料电池的膜生物反应器 (E-MBR)处理鞍山某焦化厂的蒸氨废水,在运行 20 d 的过程中,各反应器中废水 COD 的变化如 图 2 所示。

由图 2 可知,在耦合了微生物燃料电池后, 随着反应时间的增长,E-MBR 耦合系统较传统 MBR 反应器处理焦化废水的优势性逐渐显现出 来,在反应进行至 20 d 时,对废水中的有机污染 物(以 COD 表示)的降解率为 76%,较 MBR 反应 器的 62%提高了 14%。这说明,通过将微生物燃 料电池与传统 MBR 反应器耦合后,能在一定程度 上提高反应器的降解效率,也证明了这种耦合系 统是可行的。

虽然耦合 E-MBR 系统较传统的 MBR 对废水 的处理效果提高,但同时该反应器还存在启动周 期与传统 MBR 基本无差异、启动周期较长、处理



图 2. 不同反应器中 COD 的变化情况 Figure 2. Degradation of COD in different reactors.

后废水仍然不达国家废水排放标准的问题。因此 实验设计通过调节进水培养条件来加快反应器 启动及减少膜污染,并考察反应器中污泥性质及 膜污染速度的变化,以揭示进水培养条件对 E-MBR 中污泥的作用机理及进一步控制膜污染 的机理。

2.1 反应器进水条件优化

在反应器进水 COD 不变(4726 mg/L)的条件 下,按照常见的厌氧菌生长所需的营养物质经验 值,调节进水中碳、氮、磷(C 以 COD 计)比例为 64:5:1、200:5:1、300:5:1、800:5:1 四个梯度进行 平行试验,确定本反应器中厌氧污泥最适合的营 养条件。

图 3 给出了在 4 种调节不同营养比例条件下 持续流动进水培养 20 d 的过程中,废水中 COD 值的变化情况。其中,在废水中碳氮磷的比例为 300:5:1 时,反应 20 d 后 COD 的值最低,故确定 最适的营养条件为碳氮磷比为 300:5:1。与此同时, 观察到碳氮磷在此比例下,阳极碳棒上的附着污



图 3. 不同碳氮磷比条件下 COD 的变化情况

Figure 3. Change of COD under different carbon, nitrogen and phosphorus ratios.

http://journals.im.ac.cn/actamicrocn

泥明显多于其他几种比例,且阳极泥水界面有少 量细小的污泥絮体附着于小气泡上浮现象,这说 明,在补充适当浓度的无机营养盐时,将不仅有 利于厌氧污泥悬浮污泥量增加及污泥的挂膜生 长,促进了阳极电极与阴极间的传质效果,而且 能增加污泥的厌氧消化作用,使有机污染物降解 率及产气率均增大。

在上述营养条件的基础上,设计L16(4⁵)正交 试验,探究添加各金属元素 Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、 Mn²⁺对厌氧污泥降解废水中有机污染物的影响 (以 COD 数值表示),进而确定反应器进水的优化 条件。金属元素优化正交实验结果见表 1。

通过正交实验,得到废水中新添加的微量金

属元素浓度分别为 Fe²⁺ 0.2 mg/L、Fe³⁺ 0.1 mg/L、 Co²⁺ 0.1 mg/L、Ni²⁺ 0 mg/L、Mn²⁺ 0.2 mg/L 时, 为微量金属元素添加的最优条件,在此条件下有 机污染物的降解率最高,为 97.82%。图 4 给出了 未优化条件(初始废水)、优化营养条件(调节废水 中 C/N/P 为 300:5:1)、优化营养及金属条件(调节 废水中 C/N/P 为 300:5:1 且调节微量金属元素的浓 度为 Fe²⁺ 0.2 mg/L、Fe³⁺ 0.1 mg/L、Co²⁺ 0.1 mg/L、 Ni²⁺ 0 mg/L、Mn²⁺ 0.2 mg/L)三种水质下厌氧污泥 对废水有机污染物降解率情况的对比,从图中可 以看出,两种优化条件下,污泥对有机污染物的 降解率都较之未优化任何条件的原水有明显的提 高,降解率分别提高了 16%和 23%,且添加了金

Tests			Degradation			
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	rate/%
1	0	0.10	0.15	0.15	0.10	92.64
2	0.10	0.20	0	0.10	0.10	73.81
3	0.15	0.20	0.15	0.20	0.15	75.26
4	0.20	0.10	0	0	0.15	97.62
5	0	0.15	0	0.20	0.20	90.10
6	0.10	0	0.15	0	0.20	87.70
7	0.15	0	0	0.15	0	71.20
8	0.20	0.15	0.15	0.10	0	93.87
9	0	0	0.20	0.10	0.15	79.82
10	0.10	0.15	0.10	0.15	0.15	86.39
11	0.15	0.15	0.20	0	0.10	82.62
12	0.20	0	0.10	0.20	0.10	96.04
13	0	0.20	0.10	0	0	95.80
14	0.10	0.10	0.20	0.20	0	96.15
15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.20	93.92
16	0.20	0.2	0.20	0.15	0.20	90.62
$\overline{K1}$	89.59	83.69	88.89	90.94	89.25	
$\overline{K2}$	86.01	95.08	93.16	85.35	86.27	
$\overline{K3}$	80.75	88.24	87.36	85.21	84.77	
$\overline{K4}$	93.29	83.87	87.30	89.38	90.59	
R	12.54	11.39	5.86	5.73	5.82	

表 1. 金属元素优化正交实验结果表 Table 1. Orthogonal experiment results of metal element optimization

actamicro@im.ac.cn



图 4. 不同培养条件下 COD 的变化情况 Figure 4. Degradation of COD under different culture conditions.

属元素后污泥对有机污染物的降解速率又进一步 提高。事实上已有研究表明,Fe、Co、Ni、Mn 等微量元素可以作为厌氧微生物体内细胞色素、 细胞氧化酶和细胞尿素酶等的组成成分,维持酶 的活性,甚至在调节细胞内渗透压、pH、氧化还原 电位及转变厌氧菌的优势菌等方面起到重要作用,使 反应器运行更加稳定。本实验在营养元素和微量金属 元素的协同作用的优化条件下,激发了厌氧 E-MBR 反应器中污泥的活性,使反应器可在持续流动进水 20 d 内实现有机污染物的完全降解。

2.2 优化条件对污泥特性的影响

优化培养条件前后,反应器运行稳定后取阳 极室污泥,观察厌氧污泥特性变化情况。污泥的 颗粒化性能及沉降性能可直接影响反应器的运行 效率,该实验通过 MLSS、污泥比重、SVI 和沉降 速度等指数来表征颗粒化及沉降性能。优化培养 条件前后的污泥样品各做 3 组平行样,取平均值 来表示污泥特性,污泥特性的变化见表 2。

由表2可知,在培养相同时间后,优化培养条件下阳极室厌氧污泥的 MLSS 为4.562×10³ mg/L, 比未优化培养条件下的 MLSS (3.716×10³ mg/L)提高了 18.5%,污泥比重也由未优化前的小于1 增加至 1.02,这表明了在厌氧污泥的培养过程中, 污泥得到足够的营养时,污泥的小絮体得以充分成长,污泥絮体逐渐成长为颗粒,污泥的 MLSS 增大,比重增大,污泥颗粒变得密实,污泥逐步 开始颗粒化。厌氧颗粒污泥的形成可以使微生物 细胞之间的距离缩短,提高细胞间的传质效能, 更有益于有机污染物的降解和提高反应器的有机 负荷。

优化条件后污泥的沉降性提高,可以通过表 2 中污泥的 SVI 和沉降速率增加来体现。优化培养条 件后,SVI 由未优化时的 121 mL/g下降至 113 mL/g, 污泥沉降速度由 41 m/h 提升至 52 m/h,表明污泥 结构更紧密,沉降性能及机械强度较好。有研究 表明, 厌氧污泥的颗粒化可直接导致污泥沉降性

	表 2.	反应器中污泥特性
Table 2.	Sludg	e characteristics in the reactor

Culture conditions	Sludge characteristics				
Culture conditions	MLSS/(mg/L)	Proportion/(kg/L)	SVI/(mL/g)	Sedimentation velocity/(m/h)	
Unoptimized culture conditions	3.716×10 ³	<1.00	121	41	
Optimize culture conditions	4.562×10^{3}	1.02	113	52	

能的提高及粒径的增加,当反应器中的污泥颗粒 状态与废水进水水流的剪切力达到动态平衡时, 污泥抗冲击能力最强,反应器保持较高的污泥浓 度,污泥的流失减少,系统稳定运行。该实验结 果与相关的参考文献[23-24]中得出的正二价和正 三价的金属阳离子如 Fe²⁺、Fe³⁺等能与废水中的阴 离子结合、促进微生物的结核形成颗粒化污泥的 结论相一致。

2.3 优化条件对污泥产电性能的影响

实验通过考察反应器阴、阳极电极电势在优 化培养条件前后的运行过程中的变化情况,来反 映反应器中厌氧污泥的产电性能以揭示优化条件 对反应器降解废水的影响。

由图 5 可知,反应器在未优化培养条件的阶段,阳极电势在 7 d 后逐步下降,由 0.1 V 下降到约 0.2 V,进水培养条件优化后,阳极电势进一步明显下降,最终基本稳定在--0.27 V,表明优化条件可提高阳极污泥的氧化效率致使污泥产电性能提高,阳极通过外电路传递到阴极膜的电子增多,为使反应器内的电荷达到平衡,溶液中带正电的



图 5. 厌氧 E-MBR 反应器阳极及阴极电势的变化 Figure 5. Anode potential and cathode potential of the anaerobic E-MBR reactor.

质子由阴极传递到阳极的量也随之增多,反应器 内部电场增强,对同样带负电的膜污染物质排斥 力增强,使膜污染减弱。而优化条件对阴极电势 的影响不大,基本保持在 0.20-0.25 V 之间,说明 阴极膜的氧还原能力较稳定,随着反应器运行时 间的增长,阴极电势有呈现逐渐降低的趋势,分 析导致此现象的可能原因是反应器分隔室或膜表 面的污染物累积,导致反应器内部的质子交换受 到一定的阻碍。

2.4 优化条件对污泥 EPS 分层组分的影响

随着优化条件对厌氧污泥的颗粒化、沉降性 能、产电性能的改变,污泥中胞外聚合物 EPS 的 各分层组分也会随之变化。该实验通过对比优化 条件前后两种情况下反应器运行相同时间时阳极 厌氧污泥中 EPS 各组分的浓度变化,来进一步反 映优化条件对厌氧污泥降解性能的影响。图 6 所 示为在未优化培养条件和优化培养两种条件下, 反应器持续流动进水运行 20 d 时, E-MBR 反应器 中污泥的 EPS 各组分组成图。



图 6. 污泥组分组成图 Figure 6. Composition of sludge components.

由图 6 可知, 在未优化进水培养条件下, 污 泥在 E-MBR 反应器中运行 20 d 时, 污泥 SMP 中 游离多糖的含量高于蛋白质的含量,其蛋白质与 多糖的比值(P/C)为 0.54, 而结合态 EPS 中则是蛋 白质含量高于多糖的含量,LB-EPS中P/C为3.23, TB-EPS 中 P/C 为 3.21。在优化进水培养条件下, 也呈现 SMP 中游离多糖含量高于蛋白质, EPS 中蛋 白质含量高于多糖的情况,这说明 SMP 中的主要成 分为多糖,而结合态 EPS 中的主要成分为蛋白质。 优化培养条件后污泥中总 SMP 浓度为 28.18 mg/L, 较之未优化培养条件时 SMP 浓度 20.13 mg/L 提高 了 40.0%, 其中蛋白质和多糖分别提高了 18.3%和 51.7%, 且 SMP 中 P/C 变为 0.42; 总 LB-EPS 的 浓度为 15.47 mg/L, 比未优化培养条件时 LB-EPS 浓度 18.01 mg/L 降低了 14.1%, 其中蛋白质和多 糖分别降低 15.8%和 8.7%, P/C 为 2.98; 总 TB-EPS 的浓度为 78.42 mg/L, 比未优化培养条件时 TB-EPS 浓度 90.80 降低了 13.6%, 其中蛋白质和 多糖分别降低了 14.7%和 10.3%, P/C 变为 3.05。 这说明,优化培养条件对污泥的作用可进一步降 低污泥中结合态 EPS 的含量,将其转化为更易降 解的 SMP 的同时还可以降低其中蛋白质/多糖的 比值,尤其对其中 LB-EPS 的蛋白质/多糖比值改 变效果最为明显, 且 SMP 的浓度虽然增大但其中 P/C 的值也明显降低。

EPS 具有一定的黏性,其使污泥中细胞、内核、絮状聚集体粘合促进颗粒污泥结构稳定的同时也是导致 E-MBR 膜污染的主要原因。大量研究者^[25-28]通过实验证明了结合态 EPS 对膜污染的贡献远大于溶解态 SMP,结合态 EPS 在 E-MBR 反应器运行期间会逐渐地在污泥中积累,增大泥水混合液的黏度,污泥的过滤性也会随结合态 EPS

含量的增加而降低。本实验经过优化培养条件, 污泥中 SMP 浓度增加,而 LB-EPS 及 TB-EPS 浓 度均降低,且 SMP、LB-EPS、TB-EPS 三者中 P/C 的比值均明显降低,这充分证明优化条件不仅提 高了将结合态的 EPS 转化为 SMP 的速率,并且减 少了污泥中难降解蛋白质的含量,从而有利于减 缓 E-MBR 膜污染的产生。

2.5 优化条件对反应器膜污染的影响

在未优化和优化培养条件两种情况下,当反 应器运行稳定后,将阴极膜组件从反应器中取出, 轻轻冲下表面泥饼层后,取样进行 SEM 检测观察 污染膜的形貌,分析优化条件对膜污染的影响。

图 7 分别为未优化、优化培养条件下反应器 运行 20 d 时的不同倍数下 SEM 图像,从图中可以 看出,以相同条件振荡去除泥饼层后,在未优化 培养条件时的膜表面仍有大块的污染物污泥附 着,而优化培养条件后的膜则有极少量甚至看不 出污染物的附着。

分别将未优化、优化培养条件下在反应器中运行 20 d 后的污染膜取下,放入到焦化废水中, 在恒压 9.8 kPa 条件下进行膜的污水通量测试, 各个膜的污水通量测试均进行 2 个周期,每周期 120 min,在第一个周期结束后,用清水轻轻冲洗 膜表面再进行第二周期的测试,实验的结果如图 8 所示。

由图 8 可知,优化培养条件后的污染膜在运行第一个周期后膜通量为 903 L/(m²·h),比未优化培养条件污染膜的膜通量 646 L/(m²·h)提高了 39.8%,运行第二周期结束后,优化条件的膜通量为 542 L/(m²·h),比未优化培养条件污染膜的膜通量 391 L/(m²·h)提高了 38.6%。

以上实验的结果意味着优化培养条件在一定



图 7. 污染膜形貌

Figure 7. Appearance of fouled membranes. A, C: unoptimized culture conditions; B, D: optimize culture conditions.

程度上减缓了阴极膜的污染,分析其原因可能为: (1)优化条件后污泥的沉降性能变好,导致反应器中的泥水分离效果好,污泥不易流失至阴极;(2) 污泥中的多糖和蛋白质的相对含量变化,致使膜 污染机理不同,最终膜污染程度不同;(3)污泥的 导电性增强,阴极膜与污泥间的静电排斥增加, 致膜污染程度降低。

2.6 优化条件对污泥中群落结构的影响

该研究分别取优化培养条件前、后两种情况 下 E-MBR 反应器运行稳定后的阳极厌氧污泥,在 不同分类水平上进行生物学分类,分析不同的培 养条件下对污泥微生物群落中结构组成的影响。



图 8. 膜的污水通量测试

Figure 8. Sewage flux of fouled membranes.

由图 9 可以看出优化培养条件后, 污泥中细 菌的各组分的丰度情况及优势菌群都发生了明显 的变化。未优化培养条件前,阳极厌氧污泥中主 要为厌氧细菌,其中包括,厌氧氨氧化-不动杆菌 (Candidatus-Saccharibacteria 29.59%)、绿弯菌门 (Chloroflexi 17.57%)、革兰氏阴性拟杆菌门 (Bacteroidetes 15.19%)和革兰氏阴性兼性厌氧菌 变性杆菌门(Proteobacteria 11.55%)。在优化培养条 件后, Proteobacteria 菌的丰度值大幅提高, 占总 测序结果的 75.96%,成为阳极厌氧污泥中的绝对 优势菌群, Proteobacteria 菌门中的细菌均为革兰 氏阴性菌, Proteobacteria 菌门物种及遗传多样性 极为丰富,对工农业废水处理、土壤修复和复杂 污染物降解应用价值巨大。Proteobacteria 菌在不 同的水力负荷下,均可对废水中的有机污染物及 总氮的降解发挥主导作用^[29]。其他的优势菌群为 革兰氏阳性厌氧菌厚壁菌门(Firmicutes 9.41%)、革 兰氏阴性厌氧菌拟杆菌门(Bacteroidetes 7.32%)、好 氧或兼性厌氧菌放线菌门(Actinobacteria 3.2%)、革 兰氏阴性厌氧菌互养菌门(Synergistetes 1.79%),其 中, Firmicutes 和 Bacteroidetes 是降解废水中有机 污染物产甲烷过程的典型优势菌群, 而 Synergistetes 是产甲烷阶段的新增菌群。这说明, 进水培养条件中营养元素的比例和微量金属离子的 存在对于菌群的动态影响是较大的,有些菌种由优势 菌变成弱势菌,而部分原来的弱势菌成为了优势菌, 优化进水培养条件激发了 Proteobacteria、 Firmicutes、Actinobacteria 等菌种细胞的生长活 性,促进它们成为了污泥中的优势菌群,改变了 阳极污泥中细菌类别的群落结构组成, 使得 E-MBR 厌氧反应器降解有机污染物的效率得到进 一步提高。

优化条件对污泥中真菌类别的影响见图 10。 在未优化培养条件的污泥中,除了还未被分类的



图 9. 污泥中细菌类的群落结构组分分布对比图(门 水平)

Figure 9. Comparison of the distribution of bacterial community structure components in sludge (at phylum level). E1: unoptimized culture conditions; E2: optimize culture conditions.



图 10. 污泥中真菌类的群落结构组分分布对比图(门 水平)

Figure 10. Comparison of the distribution of fungal community structure components in sludge (at phylum level). E1: unoptimized culture conditions; E2: optimize culture conditions.

真菌外,其他的主要真菌为子囊菌门(Ascomycota 5.97%)、担子菌门(Basidiomycota 2.81%)和罗兹菌门(Rozellomycota 2.15%)。优化培养条件后,真菌的菌群结构同样变化明显,Ascomycota (55.65%)、Basidiomycota (7.02%)和被孢霉门(Mortierellomycota 9.03%)菌种的优势菌地位更加凸显出来。其中占绝对优势的Ascomycota 菌多样性丰富,是将废水中较短链的有机污染物转化为有机酸或醇的功能菌属^[30]。

在古细菌类别上,优化条件对组分分布及优势 菌的影响不大,由图 11 可知,厌氧 E-MBR 反应器 中的主要古菌门类为奇古菌门(*Thaumarchaeota*)及 广古菌门(*Euryarchaeota*),优化培养条件后 *Euryarchaeota* 菌门的占比由未优化时的 59.14%变 为 68.78%,*Thaumarchaeota* 占比由 40.85%变为 31.22%。*Euryarchaeota* 菌门的大多数厌氧菌可以 在极高盐浓度或高温条件等极端条件的废水中生





Figure 11. Comparison of the distribution of archaea community structure components in sludge (at phylum level). E1: unoptimized culture conditions; E2: optimize culture conditions.

长,且反硝化、产甲烷活性强,是在工业废水降解 中发挥主要作用的古菌门类。*Thaumarchaeota* 是近 些年新发现的古菌门类^[31],其在中温条件下生长, 多样性强,具有通过催化氨氧化获得能量进行自 养生长的代谢特征,为反应器中的硝化作用作出 一定的贡献。这两类优势古菌的存在也说明了, 反应器的内部可能同步进行硝化和反硝化作用, 使废水中有机污染物的去除率明显提高。

3 结论

(1) 在厌氧E-MBR反应器中优化进水的培养条
件为 PO₄³⁻ 14.3 mg/L、Fe²⁺ 0.2 mg/L、Fe³⁺ 0.1 mg/L、Co²⁺ 0.1 mg/L、Mn²⁺ 0.2 mg/L 时,反应器对实际
焦化废水(COD=4726 mg/L)中有机污染物的最大
降解率达到 97.83%,较优化前提高了 23%。

(2) 优化培养条件使反应器中的污泥特性、 EPS 分层组分和产电性能均发生变化,较之未优 化条件,污泥的 MLSS、比重、沉降速度提高, SVI 降低,污泥的沉降性能提高并趋向于形成颗 粒化厌氧污泥;污泥中 SMP 中的 P/C 由 0.54 降至 0.42, LB-EPS 中 P/C 由 3.23 降至 2.98, TB-EPS 中 P/C 有 3.21 降至 3.05; 厌氧污泥中微生物的产 电性能提高,阳极电势由-0.17 V 降低至-0.25 V 左右,阴极电势稳定在 0.20-0.25 V之间。因此, 优化培养条件可以减少反应器内污泥的流失,降低 泥水混合液的粘度,增强污泥与阴极膜之间的静电 排斥力,从而缓解了反应器膜污染的产生程度。

(3)通过高通量测序检测,发现优化培养条件前后反应器中的微生物群落结构和优势菌群发生 了明显的变化,污泥中细菌类、真菌类和古菌类的优势菌优势地位更加凸显。

参 考 文 献

- Fu ZM, Yang FL, An YY, Xue Y. Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR). *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 43(2): 191–196.
- [2] Itonaga T, Kimura K, Watanabe Y. Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR). *Water Science and Technology*, 2004, 50(12): 301–309.
- [3] 刘嘉栋. 微电场导电膜 E-MBR 膜污染控制研究. 大连理 工大学博士学位论文, 2014.
- [4] Li YH, Liu LF, Yang FL, Ren NQ. Performance of carbon fiber cathode membrane with C-Mn-Fe-O catalyst in MBR-MFC for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 2015, 484: 27–34.
- [5] Gao CF, Liu LF, Yang FL. Development of a novel proton exchange membrane-free integrated MFC system with electric membrane bioreactor and air contact oxidation bed for efficient and energy-saving wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 472–483.
- [6] Liu LF, Zhao F, Liu JD, Yang FL. Preparation of highly conductive cathodic membrane with graphene (oxide)/PPy and the membrane antifouling property in filtrating yeast suspensions in EMBR. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 99–107.
- [7] 曹先仲. 厌氧反应器快速启动方法试验研究. 长安大学硕 士学位论文, 2009.
- [8] Zhu D, Feng GY, Hu SB, Shan LW, Li XG. Study on factors affecting the activity of granular sludge in wastewater from saponin production. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry*, 2005, 33(12): 103–106. (in Chinese)

朱丹,冯贵颖,呼世斌,单丽伟,李新国. 皂素废水处理 中厌氧污泥活性影响因素的研究. 西北农林科技大学学 报: 自然科学版,2005,33(12):103-106.

 [9] Dong CJ, Li YX, Lü BN. Stimulation of trace metals on methangens. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2002, 33(5): 495–497, 505. (in Chinese)

董春娟, 李亚新, 吕炳南. 微量金属元素对甲烷菌的激活

作用. 太原理工大学学报, 2002, 33(5): 495-497, 505.

- [10] Takashima M, Speece RE. Mineral nutrient requirements for high-rate methane fementation of acetate at low SRT. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1989, 61: 1645–1650.
- [11] Yang YG, Xu MY, Guo J, Sun GP. Bacterial extracellular electron transfer in bioelectrochemical systems. *Process Biochemistry*, 2012, 47(12): 1707–1714.
- [12] Morgenstern A, Paetz C, Behrend A, Spiteller D. Divalent transition-metal-ion stress induces prodigiosin biosynthesis in streptomyces coelicolor M145: formation of coeligiosins. *Chemistry - A European Journal*, 2015, 21(16): 6027–6032.
- [13] Su SY, Wang XY, Zhou DD. Research progress on the influence of metal ions on the electricity production performance of microbial fuel cell. *Sichuan Environment*, 2018, 37(4): 169–174. (in Chinese)
 苏圣媛, 王小雨,周丹丹. 金属离子对微生物燃料电池产 电性能影响的研究进展.四川环境, 2018, 37(4): 169–174.
- [14] Gai RZ, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process School of Resources and Environmental Engineering East China University of Science and Technology Shanghai China. Behavior of copper, nickel, cadmium and mercury ions in anode chamber of microbial fuel cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018: 3050–3062.
- [15] Chang DM, Zhang HQ, Lu ZH, Huang GT, Cai LK, Zhang LH. Behavior of metal ions in microbial fuel cells. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(7): 1244–1254. (in Chinese)
 常定明,张海芹,卢智昊,黄光团,蔡兰坤,张乐华.金属离子在微生物燃料电池中的行为.化学进展, 2014, 26(7): 1244–1254.
- [16] Zhang WX, Zhao QL, Zhang YS, Jiang JQ. Enhancement of electricity generation performance of microbial fuel cell anode microorganism by magnesium ion. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(8): 42–47. (in Chinese) 张伟贤,赵庆良,张云澍,姜珺秋. 镁离子对微生物燃料 电池阳极微生物产电性能的促进. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(8): 42–47.
- [17] Zhang JX, Zhang YB, Chang JH, Quan X, Li Q. Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic

digestion under dissimilatory Fe (III) - *reducing conditions*. *Water Research*, 2013, 47(6): 2033–2040.

- [18] Arbuckle WB, Grigg AA. Determination of biomass MLVSS in PACT sludges. Journal of Water Pollution Control Federation, 1982, 20(54): 1553–1557.
- [19] 任南琪,等. 污染控制微生物学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002.
- [20] 徐富. 厌氧颗粒污泥规模化培养及其形成机制研究. 江南 大学博士学位论文, 2013.
- [21] 苏欣颖. MBR 膜污染解析及 MFC-MBR 耦合系统膜污染 控制研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2013.
- [22] 王畅. 活性污泥颗粒化机理研究与数学模拟. 合肥工业大学硕士学位论文, 2012.
- [23] Teo KC, Xu HL, Tay JH. Molecular mechanism of granulation. II: proton translocating activity. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(5): 411–418.
- [24] Tourney J, Ngwenya BT. Bacterial extracellular polymeric substances (EPS) mediate CaCO₃ morphology and polymorphism. *Chemical Geology*, 2009, 262(3/4): 138–146.
- [25] Liu XM, Sheng GP, Luo HW, Zhang F, Yuan SJ, Xu J, Zeng RJ, Wu JG, Yu HQ. Contribution of extracellular polymeric substances (EPS) to the sludge aggregation. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4355–4360.
- [26] Shao LM, Wang GZ, Xu HC, Yu GH, He PJ. Effects of

ultrasonic pretreatment on sludge dewaterability and extracellular polymeric substances distribution in mesophilic anaerobic digestion. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 474–480.

- [27] Liu H, Fang HHP. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *Journal of Biotechnology*, 2002, 95(3): 249–256.
- [28] Sponza DT. Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32(3/4): 375–385.
- [29] 王洁. 高通量测序等分子生物学技术研究填埋场生物反应器 脱氮微生物群落变化. 华东师范大学硕士学位论文, 2014.
- [30] He GQ, Du GC, Liu LM, Liu H, Huo GH, Chen J. Cutinase production from short-chain organic acids by *Thermobifida fusca. Chinese Journal of Biotechnology*, 2008, 24(5): 821–828. (in Chinese)
 何刚强, 堵国成, 刘立明, 刘和, 霍光华, 陈坚. 嗜热子 囊菌利用短链有机酸生产角质酶. 生物工程学报, 2008, 24(5): 821–828.
- [31] Zhang LM, He JZ. A novel archaeal phylum: *Thaumarchaeota*—A review. *Acta Microbiologica Sinica*, 2012, 52(4): 411–421. (in Chinese) 张丽梅,贺纪正.一个新的古菌类群——奇古菌门 (*Thaumarchaeota*). 微生物学报, 2012, 52(4): 411–421.

Study on rapid start-up of anaerobic E-MBR and microbial characteristics and membrane fouling

Shuang Yang¹, Dihui Song¹, Luyang An^{1*}, Litao Zhang¹, Lifen Liu², Zepeng Qu¹, Xinwei Xu¹, Hongxin Li¹

¹ Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-eneroy CO., LTD, Expert Workstation of Academician of Environmental Engineering, Liaoning Province Steel Industry Wastewater Advanced Treatment Technology Engineering Research Center, Anshan 114000, Liaoning Province, China;

² School of Ocean Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116000, Liaoning Province, China

Abstract: [Objective] In this paper, an anaerobic electrical membrane bioreactor (E-MBR) coupled the anaerobic membrane bioreactor (MBR) and microbial fuel cell (MFC) was applied in the industrial coking wastewater treatment. [Methods] The culture conditions including nutrients and metal elements of the influent of the reactor were optimized by orthogonal experiments as 14.3 mg/L PO4³⁻, 0.2 mg/L Fe²⁺, 0.1mg/L Fe³⁺, 0.1mg/L Co²⁺, 0.2 mg/L Mn²⁺. Under this conditions, the removal efficiency of COD, the sludge characteristics, electrical performance, extracellular polymers (EPS), microbial community structure and membrane fouling of anaerobic sludge in the reactor were investigated. [Results] The results showed the removal rate of COD was increased by 23% compared with that without optimization. Meanwhile, sludge concentration (MLSS), specific gravity and the settling speed increased, while the sludge volume index (SVI) decreased, indicating that the enhancement of the anaerobic sludge granulation and settling performance. Each component of the EPS of the sludge such as the ratio of protein to polysaccharide (P/C) soluble microbial products (SMP), loose EPS (LB-EPS) and tightly bound EPS (TB-EPS) decreased by 0.12, 0.25 and 0.16, respectively, which indicated that sludge was more easily degraded. The electrical performance of the anaerobic sludge was enhanced. The results of high-throughput molecular sequencing manifested that the community structure of sludge in the reactor had changed significantly, and the dominant bacteria group was prominent. The results of scanning electron microscopy (SEM) showed that the pollution of the cathode membrane of the reactor was also reduced. [Conclusion] The optimization of influent culture conditions could improve the efficiency of wastewater treatment, shorten the cleaning cycle and make the operation more stable, which provided a theoretical basis for energy saving and environmental protection of industrial wastewater treatment technology.

Keywords: anaerobic electrical membrane bioreactor, orthogonal optimization experiment, sludge characteristics, conductivity, microbial community structures, membrane fouling

(本文责编:李磊)

Supported by the National Engineering Research Center Innovation Capacity Building Program of China (2013706), by the National Key R&D Program of China-Clean and Efficient Key Special Project for Utilization of Coal and New Energy-saving Technology (2017YFB0603500) and by the Liaoning Science and Technology Program (2018230004)

^{*}Corresponding author. E-mail: anluyang2008@126.com

Received: 14 September 2020; Revised: 20 November 2020; Published online: 24 March 2021