

FeCl₃ 对 AnMBR 废水净化效能和膜污染影响的研究

何 蕾, 曾敏华, 杨枝盟, 杨海洋, 余华荣, 瞿芳术*

(广州大学 土木工程学院, 广州 510000)

摘要: 废水的资源化回用是目前废水处理的重点. 本文考察了在高温环境下(55 °C), 投加低浓度(20 mg/L)、中浓度(50 mg/L)和高浓度(100 mg/L) FeCl₃ 对厌氧膜蒸馏生物反应器(AnMBR)处理废水的污染物净化、产水效能和膜污染的影响及相关机理. 结果表明, 3种 FeCl₃ 投量对 AnMBR 中 COD、NH₄⁺-N 和 P 的去除效能没有显著差异, 平均去除率分别达到 98.12%、81.80% 和 99.99% 以上. 然而, 投加 FeCl₃ 能够提升产水通量, 通量增幅依次为 50 mg/L > 100 mg/L > 20 mg/L. 这是因为适当投加 FeCl₃ 改变了污泥特性, 增大了 Zeta 电位、颗粒粒径和 EPS 含量, 同时减少了 SMP 浓度, 从而使污泥更易团聚. 此外, 污泥及其代谢产物在 FeCl₃ 的混凝作用下在膜表面形成更为疏松多孔的滤饼层结构, 但过高投量会加剧膜的无机污染. 另外, 投加 FeCl₃ 提高了微生物群落中 *Methanothermobacter* 的相对丰度, 有利于产甲烷过程进行. 本研究结果为投加铁盐混凝剂强化 AnMBR 废水处理效能提供支持.

关键词: AnMBR; FeCl₃; 污泥特性; 膜污染; 微生物群落

中图分类号: TQ028; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0124-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.015

膜蒸馏生物反应器也被称为 MDBR, 是一种耦合膜蒸馏(MD)与膜生物反应器(MBR)的新型污水处理工艺, 其中 MD 以热力驱动能够保留混合液, 仅允许挥发性物质的渗透, 从而延长有机物的停留时间(ORT), 使有机物能够充分降解^[1]. MBR 可以实现较长的固体停留时间(SRT), 克服了微生物生长速度限制有机物降解下水质量低的问题, 同时降低了污泥产量和处理成本^[2]. 高温驱动的 MD 与 MBR 相结合, 能够实现高温环境下 MBR 产能提升, 同时回收产能为 MD 供能^[3-4]. 厌氧膜蒸馏反应器(AnMBR)中采用厌氧消化的方式进行生物处理, 能够高效截留非挥发性污染物及微生物, 同步实

现厌氧消化产能及高品质产水的回收. 尽管 An-MDBR 工艺具有诸多优点, 但仍存在膜污染问题, 会降低渗透通量和产水质量、影响供水品质并且缩短膜的使用寿命, 从而限制 AnMBR 的广泛应用.

城市废水中的有机物以悬浮、胶体和溶解形态存在, 其中可溶性和胶体有机物是造成膜生物反应器中膜污染的主要原因^[5-6]. 研究表明, 投加适量的 FeCl₃ 可以减少混合液中的胶体有机物, 有助于缓解 MBR 和 AnMBR 中的膜污染问题^[7-10], 此外, 铁盐的引入还可以激活丙酸氧化菌和氢营养型产甲烷菌, 从而对污泥厌氧消化过程中有机物的消解及甲烷菌的生化反应起促进作用^[11]. 可见, 通过引入混

收稿日期: 2023-11-29; 修改稿收到日期: 2024-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(52170072); 广东省自然科学基金(2023B151020057); 广州市市校联合基金(202201020172)

第一作者简介: 何 蕾(1998-), 女, 湖南娄底人, 主要研究方向为膜法水处理研究. * 通讯作者, Email: qufs@gzhu.edu.cn

引用本文: 何 蕾, 曾敏华, 杨枝盟, 等. FeCl₃ 对 AnMBR 废水净化效能和膜污染影响的研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 124-132.

Citation: He L, Zeng M H, Yang Z M, et al. Study on the effect of FeCl₃ on the purification efficiency and membrane fouling of AnMBR wastewater[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 124-132.

凝剂调控 AnMBBR 混合液特性有望同步实现产能提高及膜污染缓解. 然而, 针对 FeCl₃ 引入对高温 AnMBBR 在连续运行过程中的性能影响仍缺乏系统且深入的研究. 本文探究了 FeCl₃ 低、中和高投量对 AnMBBR 长期处理高盐高有机废水过程中的污泥特性、污染物截留、厌氧产能、膜产水特性、膜污染和微生物群落的影响, 以期推动 AnMBBR 技术在废水资源化利用领域的应用.

1 实验材料和方法

1.1 实验用水和接种污泥

实验采用葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾、微量元素(钙、镁、锰、锌、铁、铜和钴)和反渗透(RO)水配制高盐高有机废水. 葡萄糖、氯化铵和磷酸二氢钾按 C : N : P 质量比为 500 : 5 : 1 的比例调配, 根据每天测得的反应器产水量, 按 COD 容积负荷为 2 000 g COD/(m³ · d) 进行配水, 此外, 通过投加 NaHCO₃, 使反应器的 pH 维持在 6.8~7.2. 实验用接种污泥取自中山市民东有机废物处理有限公司, 污泥接种质量浓度为 3 000 mg/L, 实验正式开展前

进行一个月的污泥预驯化.

1.2 实验装置及运行参数

本实验中搭建了四套 AnMBBR 装置, 分别对应空白组、FeCl₃ 低、中、高投量组, 每套装置均由反应器系统(包括反应器、进水、产水收集和产气收集)、加热及冷凝系统和抽真空系统组成. 反应器有效容积为 2.5 L, 运行温度为 55 ℃, MD 真空度为 -95 kPa, 设置初始 HRT 为 2.5 d. 4 套实验装置中 FeCl₃ 的投量通过混凝烧杯预实验确定, 在 500 mL 的烧杯中分别加入原水和不同投量的 FeCl₃, 采用磁力搅拌器以 300 r/min 快速混合 2 min, 然后以 100 r/min 慢速搅拌 15 min, 混凝结束后观察污泥的沉降性能, 从而确定四套装置中 FeCl₃ 的投加质量浓度分别为 0、20、50 和 100 mg/L, 并于实验开始第一天一次性投加. 实验连续运行 49 d, 运行过程中根据排泥情况对各个反应器进行 FeCl₃ 补投. 实验采用自制膜组件, 每个组件由 20 根内径为 0.8 mm, 外径为 1.6 mm, 有效长度为 40 cm 的 PTFE 中空纤维膜组成, 膜面积为 400 cm². AnMBBR 装置示意图和实物图分别如图 1 和图 2 所示.

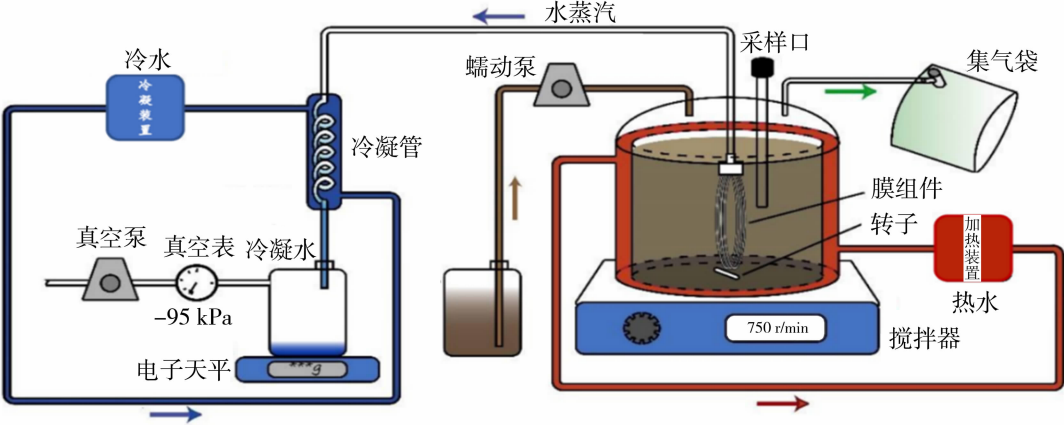


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1.3 实验仪器

双侧夹套玻璃反应器, 型号定制, 森烨玻璃仪器有限公司; 磁力搅拌器, 型号 MS7-S, 大龙兴创实验仪器股份公司; 蠕动泵, 型号 BT100、WT600, 保定兰格恒流泵有限公司; 真空泵, BST-V750, 台州奥其鑫机电有限公司; 电子天平, BT224S, 德国赛多利斯公司; 超纯水机, Eco-S, 上海和泰分析仪器有限公司; 紫外可见分光光度计, TU-1810, 上海精宏实验设备有限公司; 电导率仪, DDSJ-308F, 上海仪分科学仪器有限公司; pH 计, PHB-5, 上海仪分科学



图 2 实验装置实物图
Fig. 2 Physical diagram of the experimental setup

仪器有限公司;气相色谱仪,GC7900,上海天美科学仪器有限公司;低温恒温槽,DC-0510,宁波新芝生物科技股份有限公司;快速消解 COD 检测仪,5B-3F(V8),北京连华永兴科技发展有限公司;激光粒度仪,BT-9300s,丹东百特仪器有限公司;纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,Nano ZS90,英国马尔文公司。

1.4 检测项目及方法

pH 值:玻璃电极法;MLSS:重量法;COD:快速消解分光光度法;NH₄⁺-N:纳氏试剂光度法;P:钼锑抗分光光度法;蛋白质:改良 BCA 试剂盒;多糖:苯酚硫酸法;电导率:电导率仪;甲烷:气相色谱仪;Zeta 电位:Zeta 电位分析仪;接触角:座滴法;污泥粒径:激光粒度仪。

2 结果与讨论

2.1 FeCl₃ 对 AnMBDBR 净水效能的影响

2.1.1 FeCl₃ 对膜产水性能的影响

四个反应器的通量和产水电导率变化如图 3 所示。空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组的初期纯水通量分别为 0.97、0.98、1.03 和 1.02 L/(m² · h)。四组反应器通量在运行初期均迅速降低,随后逐渐减缓并趋于稳定,并且,随着 FeCl₃ 投量增大,通量迅速降低期延长,但通量降低减缓。空白组在第 10 天后下降速度减缓后稳定在 0.50 L/(m² · h),而第 49 天突增到 0.60 L/(m² · h);20 mg/L 组通量初期下降速度仅次于空白组,第 12 天后通量下降速度变缓慢,最终稳定在 0.55 L/(m² · h);50 mg/L 组下降速度最缓慢,第 22 天开始进入稳定期,此后通量一直稳定在 0.70 L/(m² · h)左右,100 mg/L 组通量也是在第 22 天下降速度变缓进入稳定期,到第 49 天实验结束通量也仅从第 22 天的 0.62 L/(m² · h)下降到 0.55 L/(m² · h)。

产水电导率的大小反应了 AnMBDBR 中膜润湿的情况。反应初期 4 组反应器产水电导率都偏高,且波动浮动大,空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 产水电导率分别最高达到 583、600、773 和 716 μS/cm,这可能与反应初期大分子有机物被水解成 VFAs 有关^[12],大量 VFAs 与水蒸气一起渗透到产水端使电导率增高,第 15 天后随着反应器趋于稳定运行,产水电导率也开始变得稳定,但是空白组的产水电导率一直高于对照组产水电导率,有机物经历水解酸化,然而并不能及时被转化成甲烷,因

此 VFAs 导致对照组电导率高。直到第 49 天产水电导率急剧增加到 2 180 μS/cm,这与通量相吻合,说明可能发生膜润湿现象。

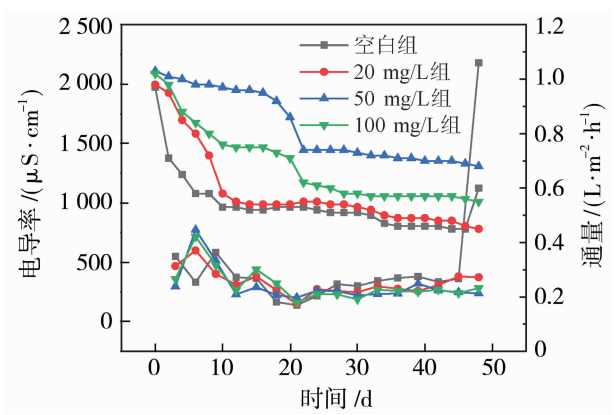


图 3 通量和产水电导率的变化

Fig. 3 Change of flux and the distillate conductivity

2.1.2 FeCl₃ 对 COD、NH₄⁺-N 和 P 的去除效果的影响

AnMBDBR 中 COD、NH₄⁺-N 和 P 的进出水浓度及去除效率如表 1 所示。AnMBDBR 对 COD 和 P 都有优异的去除率。空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组出水 COD 浓度分别为 280.70 ± 123.50 mg/L、273.15 ± 112.20 mg/L、223.50 ± 112.10 mg/L 和 264.10 ± 134.70 mg/L,平均去除率都在 98.12% 以上。4 组出水中 P 的浓度均为 0.03 mg/L 以下,平均去除率均为 99.99% 以上。空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组 NH₄⁺-N 出水浓度分别为 35.50 ± 15.30 mg/L、33.60 ± 10.90 mg/L、30.60 ± 12.10 mg/L 和 34.50 ± 10.00 mg/L,平均去除率分别为 81.80%、82.30%、84.50% 和 83.20%。AnMBDBR 中氨可通过两种方式去除,一种是被微生物硝化,另一种是通过 MD 膜以气态形式进入产水。一方面水体中的氨以 NH₄⁺-N 和 NH₃ 之间的相互转化模式存在^[13],AnMBDBR 难以完全截留挥发性 NH₄⁺-N,另一方面可能 AnMBDBR 中微生物硝化功能不强,从而导致四组的 NH₄⁺-N 去除率都较 COD 和 P 低。总体来说,FeCl₃ 投量对 COD、NH₄⁺-N 和 P 的去除效果影响不显著。

2.2 FeCl₃ 对 AnMBDBR 中混合液特性的影响

2.2.1 FeCl₃ 对 AnMBDBR 中混合液 Zeta 电位和颗粒粒径的影响

Zeta 电位的大小能反映 AnMBDBR 中污泥混合

表 1 COD、NH₄⁺-N 和 P 的进出水浓度及去除效率

Table 1 Inlet and outlet concentration and removal efficiency of COD , NH₄⁺-N and P

水质指标	样品	空白组	20 mg/L 组	50 mg/L 组	100 mg/L 组
COD	进水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	11 536.90±2 418.40	9 556.60±2 739.56	6 673.80±3 362.80	8 938.80±3 972.80
	出水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	280.70±123.50	273.15±112.20	223.50±112.10	264.10±134.70
	去除效率/%	98.12±1.10	98.49±0.70	98.42±1.00	98.28±0.50
NH ₄ ⁺ -N	进水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	208.10±114.20	201.80±123.70	121.40±85.20	153.50±109.40
	出水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	35.50±15.30	33.60±10.90	30.60±12.10	34.50±10.00
	去除效率/%	81.80±8.40	82.30±6.80	84.50±5.50	83.20±7.10
P	进水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	13.80±5.60	13.50±5.00	9.20±5.20	11.30±5.40
	出水质量浓度/(mg · L ⁻¹)	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
	去除效率/%	99.99±0.01	99.99±0.01	99.99±0.01	99.99±0.01

液的稳定性和絮凝性能. 污泥混合液通常呈电负性, 加入带正电的 FeCl₃ 后可以通过吸附架桥和电荷中和的作用改变污泥特性. 各反应器 Zeta 电位变化情况如图 4(a)所示. 反应开始时空白组的 Zeta 电位为 -23.9 mV, 20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组的 Zeta 电位分别为 -21.9、-18.3 和 -20.9 mV, 说明投加 FeCl₃ 后污泥颗粒可能发生絮凝. 此外, 反应结束后, 四个组的 Zeta 电位均相比于开始时显著升高, Zeta 电位从高到低是 50 mg/L 组、100 mg/L 组、20 mg/L 组和空白组, 分别是 -4.8、-5.3、-7.6 和 -7.9 mV, 这表明可能污泥在运行过程中不断脱稳, 更易发生团聚.

颗粒粒径的大小是影响膜污染速率的重要因素之一, 通常情况下, 投加适量混凝剂可以增大颗粒粒径. 四个反应器的平均粒径变化如图 4(b)所示, 反应第一天空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100

mg/L 组的颗粒平均粒径分别为 18.60 μm、19.60 μm、32.58 μm 和 24.84 μm, 可见, 投加混凝剂后颗粒粒径明显增大, 且粒径大小与 FeCl₃ 投量呈正相关. 在后续运行中, 四组反应器混合液颗粒粒径总体均呈现先减小后增大再减小的趋势, 第 1~15 天粒径均减小可能是由于反应初期混合液不稳定影响污泥絮体的进一步团聚, 第 15~35 天粒径均逐渐增大, 而反应末期可能因为污泥浓度逐渐增大和磁力搅拌器的剪切力作用, 悬浮于混合液中的细碎污泥逐渐增加, 使污泥不易沉降, 粒径均开始减小. 运行期内, 20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组的颗粒平均粒径分别在 14.72~20.37 μm, 19.60~23.62 μm, 21.12~32.58 μm 和 18.68~24.84 μm. 50 mg/L 组的颗粒粒径在整个反应期间一直最大, 与 Zeta 电位吻合, 说明其混凝效果最好, 这也是其通量最高的原因.

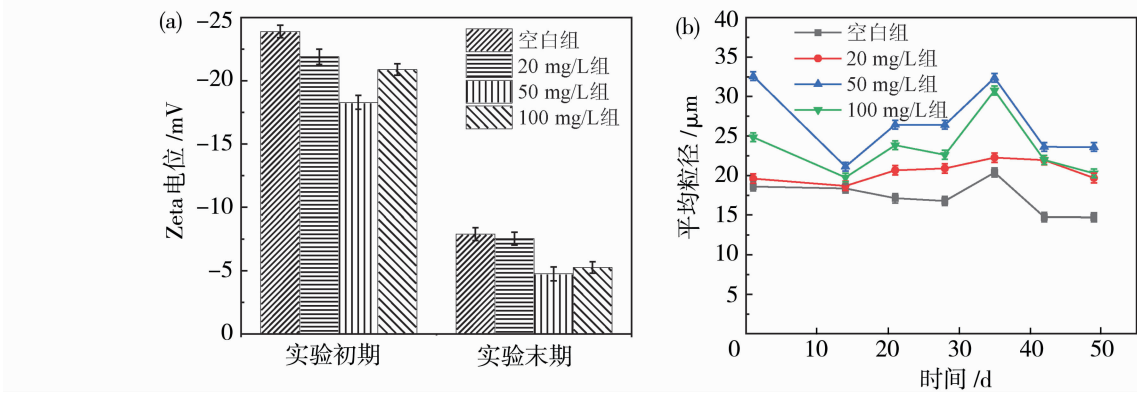


图 4 混合液中 Zeta 电位和颗粒平均粒径的变化

Fig. 4 Changes in zeta potential and average particle size in the mixture

2.2.2 FeCl₃ 对 AnMBBR 中混合液蛋白质和多糖的影响

EPS 和 SMP 是微生物分泌的一种大分子有机物, 一般由蛋白质, 多糖和腐植酸等组成, 黏附在微

生物外表面的称为 EPS, 溶解在微生物所处环境中的为 SMP^[14]. 这些由于微生物新陈代谢产生的有机物附着在膜表面会形成滤饼层, 并诱发膜通量下降^[15].

空白组和投加不同浓度 FeCl_3 组的混合液的 EPS 中蛋白质和多糖含量如图 5(a) 所示. 空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组 EPS 中蛋白质的质量浓度分别为 19.31、20.14、25.54 和 22.67 mg/gMLVSS. 相比之下, 多糖浓度要远少于蛋白质, 分别为 7.77、8.74、9.95 和 9.52 mg/gMLVSS. 四个组别中蛋白质和多糖浓度从高到底依次为 50 mg/L 组 > 100 mg/L 组 > 20 mg/L 组 > 空白组, 这与图 4(b) 的平均污泥粒径的大小相对应, 粒径较大的厌氧污泥含有的微生物较多, 可以释放出更多的 EPS, 同时高浓度的 EPS 会促进污泥的团聚, 促使污泥的粒径增大. 蛋白质浓度较高有利于阳

离子架桥作用增强生物絮凝, 从而有助于膜污染的控制^[16].

图 5(b) 为混合液的 SMP 中蛋白质和多糖的浓度, 空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组 SMP 中蛋白质的浓度分别为 299.78、280.44、273.34、275.11 mg/L, 多糖的浓度分别为 255.32、246.39、220.27 和 244.76 mg/L. 其中蛋白质和多糖浓度从高到低依次为空白组 > 20 mg/L 组 > 100 mg/L 组 > 50 mg/L 组, 这与图 4(b) 的平均污泥粒径大小相反, 这可能是因为颗粒较小的污泥中含有的微生物较少, 微生物衰亡速度较快, 污泥颗粒代谢速率较快, 从而导致 SMP 随污泥粒径的增大而减小.

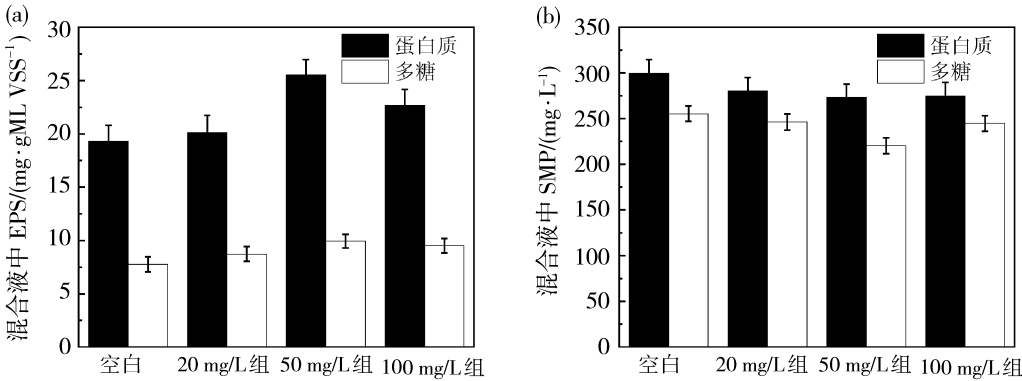


图 5 AnMDBR 中胞外聚合物和溶解性微生物产物的蛋白质和多糖浓度

Fig. 5 Protein and polysaccharide in extracellular polymeric substance and soluble microbial products of AnMDBR

2.3 FeCl_3 对 AnMDBR 产气效果的影响

空白组和投加不同浓度的 FeCl_3 的组的平均产气速度、甲烷占比和甲烷产率如图 6 所示. 平均产气速度、甲烷占比和甲烷产率均是 50 mg/L 组最高, 分别是 0.94 L/d、57% 和 0.26 L/gCOD_{去除}, 随后依次为 100 mg/L 组、20 mg/L 组和空白组, 说明铁盐的引入对 AnMDBR 产甲烷过程有促进作用. 据报

道, 铁元素参与微生物生物体内细胞色素、氧化酶的合成, 也是细胞内氧化还原反应的电子载体, 同时也是多种酶的辅助因子或激活剂^[17]. 因此, 投加适当铁元素有益于 AnMDBR 中微生物的生化作用. 投加铁元素能够激活丙酸氧化菌和氢营养型产甲烷菌, 不仅能促进有机酸的产生, 而且还可以促进产甲烷菌对乙酸的利用, 强化厌氧消化产沼气过程.

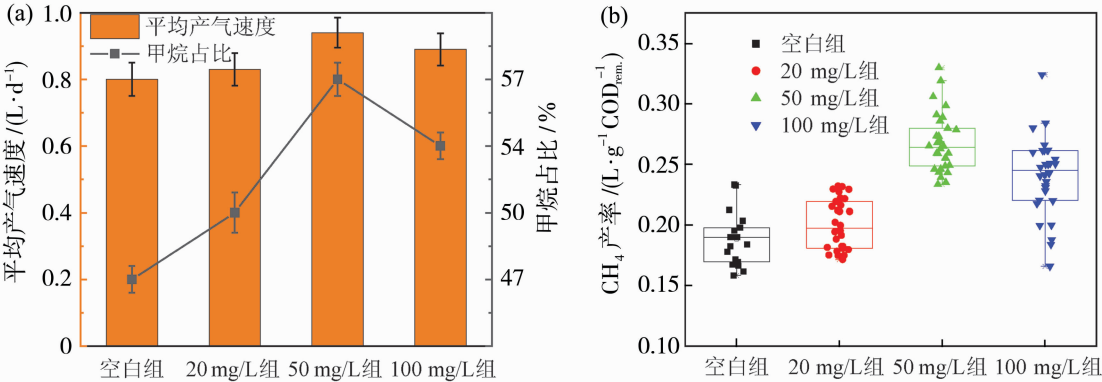


图 6 AnMDBR 的平均产气速度、甲烷占比和甲烷产率

Fig. 6 Average biogas production rate, methane proportion in biogas and methane yield of AnMDBR

但是当铁元素投量过多,消除过度酸化所需的时间增加,同时铁的生物利用度下降,可能限制产甲烷过程^[18].

2.4 FeCl₃ 对 AnMBBR 中膜污染的影响

2.4.1 对膜表观形貌和润湿的影响

空白组和投加不同浓度的 FeCl₃ 经过 49 天连续运行后的膜组件及膜的扫描 SEM 检测结果分别如图 7(a)~7(e)和 7(f)~7(j)所示. 图 7(a)~7(e)依次为原膜、空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组的膜组件,可以发现膜表面附着的污泥依次增加,然而膜污染的程度未依次增加,这可能是因为 FeCl₃ 的投加改变了附着在膜表面滤饼层的形貌.

图 7(f)为原膜,膜表面能观察到明显的条状. 图 7(g)为空白组的受污染后的膜,可以观察到大量的块状,柱状及颗粒状污染物,膜污染严重,图 7(h)为投加 20 mg/L 的 FeCl₃ 的污染后的膜表面,其膜表面的污染物主要为颗粒状,同时也还有少量块状污染物和棍状污染物,表观结构疏松多孔,这与之之前 FeCl₃ 投加在 AnMBR 中的结果一致^[10],污染物类型主要为颗粒状污染物,同时也还有少量块状污染

物和棍状污染物,图 7(i)为投加 50 mg/L 的 FeCl₃ 的污染后的膜表面,膜表面只有薄薄的一层颗粒状污染物和少量晶体沉积,图 7(j)为投加 100 mg/L 的 FeCl₃ 的污染后的膜表面,其表面为棍状污染物和块状污染物,这可能是无机离子和有机物形成的结合体,同时表面也有少量颗粒状污染物.

图 7(k)~7(o)为对应原膜、空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组运行 49 天后膜的接触角情况. 可见,运行 49 天后,20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组膜面的接触角分别为 99.1°、113.4°和 106.7°,均大于 90°,说明膜仍然保留了疏水性能,一般认为膜表面呈疏水性,接触角越大则疏水性能越强^[19]. 尽管运行过程中膜表面形成了有机-无机协同污染层,但投加 FeCl₃ 后使得无机盐结合有机物在膜上形成较大颗粒的无定形污染层,不易诱发膜孔堵塞及膜润湿,所以污染层膜仍保持着疏水性能,但是与原膜的接触角相比(123.2°)仍有不同程度的减小. 相比之下,运行 49 天后空白组膜面的接触角为 89.7°,表明膜已经完全润湿,这一结果与检测到通量和产水电导率陡然升高吻合.

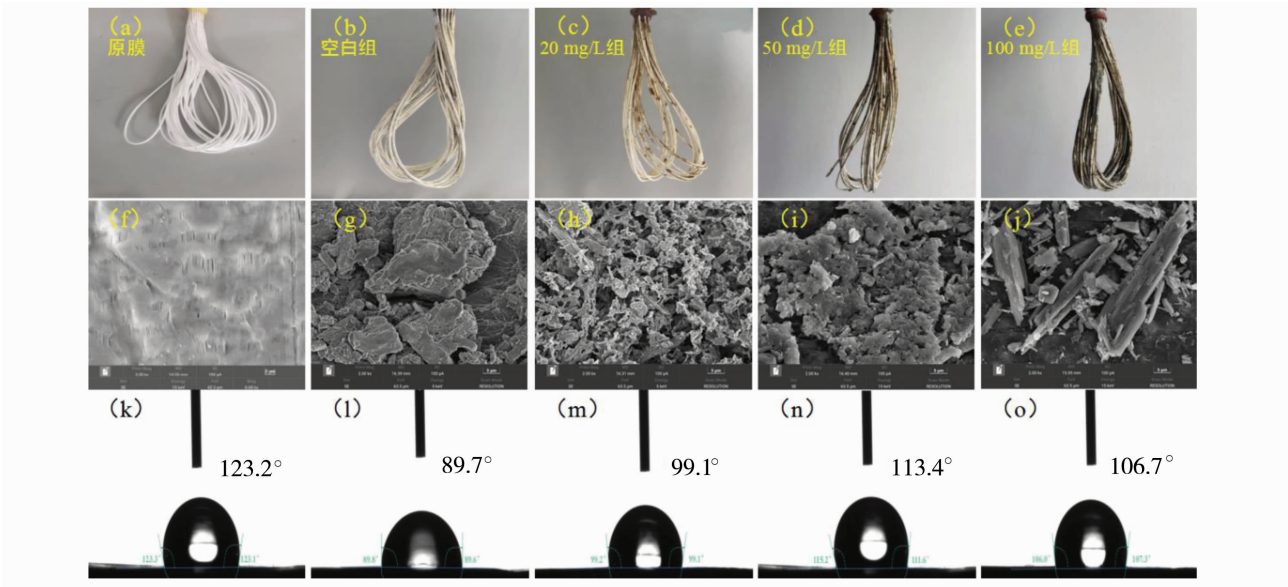


图 7 运行 49 d 后的膜组件、膜的扫描电镜图和接触角
Fig. 7 Module, SEM images and contact angle of membrane after 49-day operation

2.4.2 膜污染物的组成元素和官能团

对原膜和实验结束后污染的膜进行元素分析发现[图 8(a)],原膜表面元素主要为 F 和 C,两种元素的占比分别为 68.52%和 31.48%,符合实验所采用的 PTFE 膜的材质特性. 相比之下,实验结束后,空白组、20 mg/L 组、50 mg/L 组和 100 mg/L 组膜

上的 F 元素在膜表面元素摩尔数占比中有不同幅度的减小,分别为 2.25%、4.19%、19.76%和 15.93%,表明膜表面被污染物完全或部分覆盖. 同时,O、Fe、Na 等元素的占比大幅增长,其中 O 元素占比最大,分别为 32.92%、35.81%、19.51%和 31.03%,这与膜表面的微生物污染密不可分. 空白

组、20 mg/L 组、50 mg/L 和 100 mg/L 组 Fe 元素分别为 15.39%、18.73%、19.82%和 23.63%。相比于空白组,20 mg/L 组、50 mg/L 和 100 mg/L 组膜上 Fe 元素占比含量分别增大 1.09%、2.18%和 5.99%。这可能是投加 FeCl₃ 使 AnMDBR 混合液中 Fe³⁺ 浓度增加并形成无机沉淀物,在取代反应中与其他阳离子竞争,或者形成铁泥絮体,在膜表面沉积,从而改变无机元素在膜上的占比。除了投加的铁外,膜表面还检测到大量的钠沉积,这可能是由于 MD 高效的截盐效能导致连续运行过程中钠盐不断积累,并在膜表面形成盐结晶。

对原膜及污染后的膜进行 FTIR 检测发现[图 8(b)],所有样品在 1 146 和 1 200 cm⁻¹附近观察到不同峰强的吸收峰,分别为 CF₂ 的对称伸缩和反对称伸缩振动吸收峰^[20]。此外,4 组受污染的膜在 3 000~3 680 cm⁻¹和 1 031 cm⁻¹处均有一个吸收峰,这分别与糖类—OH 和 C—OH 伸缩振动有

关^[21]。空白组这两处的峰强均是最大的,这可能是由于 FeCl₃ 强化污泥混凝,减少膜上糖类的沉积。出现在 1 636 cm⁻¹和 1 545 cm⁻¹处的峰分别与 C=O 和 N—H 的伸缩振动有关^[22]。这两个位置的峰分别处在代表蛋白质二级结构的酰胺 I 谱带(1 700~1 600 cm⁻¹)和酰胺 II 谱带(1 600~1 500 cm⁻¹)内^[23],表明 4 组受污染的膜上均存在蛋白质。可见,膜表面存在有机物与无机物形成的协同污染,其中有机物以多糖和蛋白为主,无机物以铁和钠为主。

2.5 FeCl₃ 对 AnMDBR 中微生物群落的影响

Shannon 指数可反映微生物的多样性,数值越高则说明群落多样性越高。实验结束后,20 mg/L 组、50 mg/L 和 100 mg/L 组的 Shannon 指数值都比空白组的要大,说明适当投加 FeCl₃ 能提高 AnMDBR 中微生物群落的多样性。

实验末期时混合液中活性污泥的微生物群落相对丰度分布如图 9 所示,图 9(a)为厌氧消化结束后

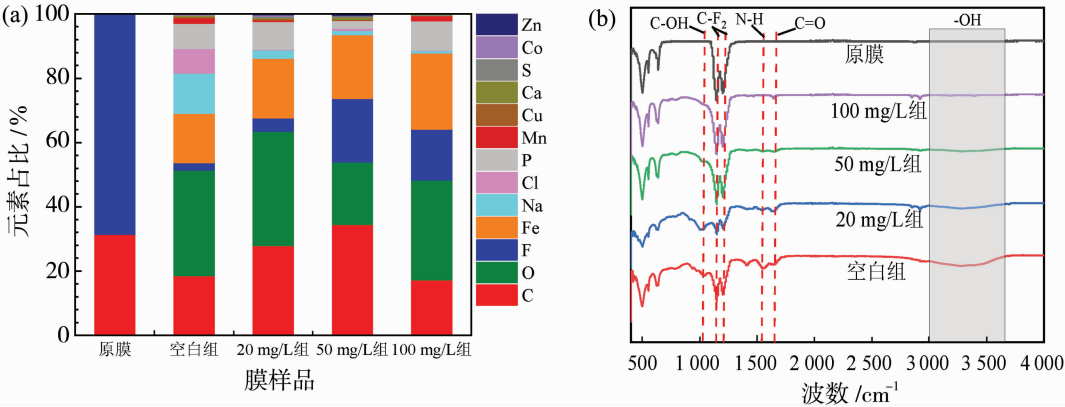


图 8 膜污染物的元素和基团组成
Fig. 8 Elemental composition and functional group of the foulants on the membrane

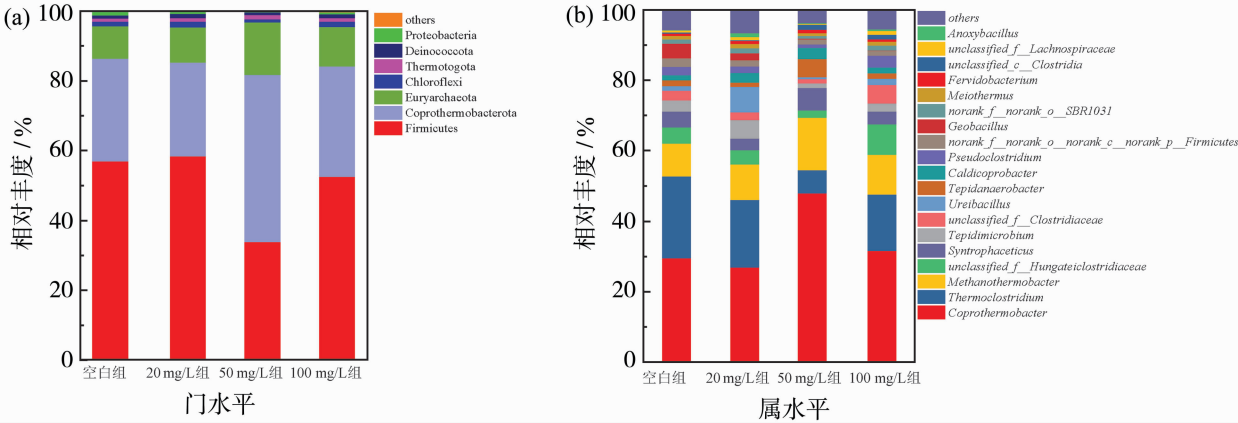


图 9 4 个反应器中微生物群落结构分布
Fig. 9 Microbiol community structure in four AnMDBRs

悬浮污泥中微生物在门水平上的群落结构分布。在门的层面上, Firmicutes、Coprothermobacterota 和 Euryarchaeota 门均为四个组的优势菌门, 占据总相对丰度的 95.31%~95.70%。Firmicutes 和 Coprothermobacterota 分别能够降解不同有机质产生 VFAs 为产甲烷菌提供产甲烷所需底物^[24]。Euryarchaeota 是古菌, 在属的层面上对应 *Methanothermobacter*, 是一种广泛存在于高温厌氧系统中的氢型产甲烷菌^[25]。相比于其他三组, 50 mg/L 组中的嗜热菌 *Coprothermobacterota* 和 *Methanothermobacter* 的相对丰度明显高于其他几组[图 9(b)], 说明适当的铁盐投加有利于增强 AnMDBR 内分解蛋白质、发酵葡萄糖和乳糖水解过程, 生成更容易被产甲烷菌利用的乙酸、H₂ 和 CO₂ 或乙酸和乙醇, 同时氢型产甲烷途径被强化。

3 结论

1) 投加铁盐混凝剂能够影响 AnMDBR 净水、产能和产水特性。低浓度 (20 mg/L), 中浓度 (50 mg/L) 和高浓度 (100 mg/L) 投量下 COD、NH₄⁺-N 和 P 的平均去除率均能达到 98.12%、81.80% 和 99.99% 以上, 平均产气速度分别提高 0.03、0.14 和 0.09 L/d, 甲烷占比分别提高 3%、10% 和 7%, 平均甲烷产率分别提高 0.02、0.08 和 0.06 L/g COD_{去除}, 通量分别提高 0.05、0.2 和 0.12 L/(m²·h), 其中投加 50 mg/L FeCl₃ 效果最好。

2) 投加 FeCl₃ 会通过混凝作用调控混合液的特性, 提高活性污泥的 Zeta 电位和颗粒粒径, 同时减少混合液中 SMP 浓度而增大 EPS 浓度, 有利于缓解微生物及其代谢产物结合无机离子结合诱发的复合膜污染。

3) 投加适量 FeCl₃ 明显缓解膜污染和膜润湿现象, 一方面铁盐引入产生混凝作用使得形成的滤饼层结构更加疏松多孔, 另一方面铁盐强化了 EPS 团聚作用, 使得混合液中容易引发膜污染的蛋白质和多糖成分减少, 从而减少膜润湿风险。

4) 投加 FeCl₃ 改变了 AnMDBR 中的微生物群落特性, 其中投加 50 mg/L FeCl₃ 下嗜热菌 *Coprothermobacterota* 和 *Methanothermobacter* 的相对丰度提高最为显著, 说明适当的铁盐投加有利于增强 AnMDBR 内分解蛋白质、发酵葡萄糖和乳糖水解过程, 生成更容易被产甲烷菌利用的乙酸、H₂ 和 CO₂ 或乙酸和乙醇, 同时氢型产甲烷途径被强化。

参考文献:

- [1] Wijekoon K C, Hai F I, Kang J, *et al.* Nghiem. A novel membrane distillation-thermophilic bioreactor system: biological stability and trace organic compound removal[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 159:334—341.
- [2] Huang Z, Ong S L, Ng H Y. Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor at different SRTs for domestic wastewater treatment[J]. *Biotechnol*, 2013, 164 (1):82—90.
- [3] Wijekoon K C, Visvanathan C, Abeynayaka A. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102:5353—5360.
- [4] Tijing L D, Woo Y C, Choi J S, *et al.* Fouling and its control in membrane distillation—a review[J]. *Membr Sci*, 2015, 475:215—244.
- [5] Fan F, Zhou H, Husain H. Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes[J]. *Water Res*, 2006, 40: 205—212.
- [6] Dagnew M, Parker W, Seto P. Anaerobic membrane bioreactors for treating waste activated sludge: Short term membrane fouling characterization and control tests[J]. *Membr Sci*, 2012, 421/422:103—110.
- [7] Koseoglu H, Yigit N O, Iversen V, *et al.* Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors[J]. *Membr Sci*, 2008, 320: 57—64.
- [8] Ji J, Qiu J, Wai N, *et al.* Influence of organic and inorganic flocculants on physicochemical properties of biomass and membrane-fouling rate[J]. *Water Res*, 2010, 44:1627—1635.
- [9] Fan F, Zhou H, Husain H. Use of chemical coagulants to control fouling potential for wastewater membrane bioreactor processes[J]. *Water Environ Res*, 2007, 79: 952—957.
- [10] Dong Q, Parker W, Dagnew M. Impact of FeCl₃ dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater[J]. *Water Res*, 2015, 80: 281—293.
- [11] 张 玲, 郑西来, 余宗莲, 等. FeCl₃ 及 AlCl₃ 对中温厌氧消化系统产生 H₂S 的抑制作用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12):5907—5914.
- [12] Jacob P, Phungsai P, Fukushi K, *et al.* Direct contact membrane distillation for anaerobic effluent treatment[J]. *Membr Sci*, 2015, 475: 330—339.
- [13] Palakodeti A, Azman S, Rossi B, *et al.* A critical re-

- view of ammonia recovery from anaerobic digestate of organic wastes via stripping [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021, 143.
- [14] Vinardell S, Astals S, Peces M, *et al.* Advances in anaerobic membrane bioreactor technology for municipal wastewater treatment: A 2020 updated review [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2020, 130.
- [15] Yao M, Woo Y C, Ren J, *et al.* Volatile fatty acids and biogas recovery using thermophilic anaerobic membrane distillation bioreactor for wastewater reclamation [J]. *Environ Manage*, 2019, 231: 833–842.
- [16] Arabi S, Nakhla G. Impact of cation concentrations on fouling in membrane bioreactors [J]. *Membr Sci*, 2009, 343(1): 110–118.
- [17] 苗英霞,王 静,张雨山. 含盐污泥厌氧消化过程中金属离子对硫化氢产气率的抑制作用[J]. *工业水处理*, 2010,30(3) : 16–19.
- [18] Niu J, Kong X, Che Q, *et al.* Insights into the effects of micro and nanoscale Fe–O on elimination of excessive acidification during anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: similarities and differences in reactor performance and syntrophic metabolism[J]. *Fuel*,2022, 320: 123923.
- [19] 吕晓龙. 疏水膜的污染、润湿与干燥探讨[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1):196–203.
- [20] Wang F, Zhu H, Zhang H, *et al.* Effect of surface hydrophilic modification on the wettability, surface charge property and separation performance of PTFE membrane [J]. *J Water Process Eng*, 2015, 8: 11–18.
- [21] Schmitt J, Flemming H C. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis[J]. *Int Biodeter Biodegr*, 1998, 41(1):1–11.
- [22] Barth. Infrared spectroscopy of proteins [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2007, 1767(9): 1073–1101.
- [23] Fu F N, Deoliveira D B, Trumble W R, *et al.* Secondary structure estimation of proteins using the amide III region of fourier transform infrared spectroscopy: Application to analyze calcium-binding-induced structural changes in calsequestrin[J]. *Appl Spectrosc*, 2016, 48(11): 1432–1441.
- [24] Qi Q X, Sun C, Zhang J X, *et al.* Internal enhancement mechanism of biochar with graphene structure in anaerobic digestion: The bioavailability of trace elements and potential direct interspecies electron transfer[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126833.
- [25] Chachkhiani M, Dabert P, Abzianidze T, *et al.* 16S rDNA characterisation of bacterial and archaeal communities during start-up of anaerobic thermophilic digestion of cattle manure[J]. *Bioresour Technol*, 2004, 93(3): 227–232.

Study on the effect of FeCl₃ on the purification efficiency and membrane fouling of AnMDBR wastewater

HE Lei, ZENG Minhua, YANG Zhimeng, YANG Haiyang,
YU Huarong, QU Fangshu

(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Resourceful reuse of wastewater is currently the focus of wastewater treatment. In this study, the impact of contaminant purification, water production, membrane fouling, and underlying mechanisms within a high-temperature (55 °C) anaerobic membrane distillation bioreactor (AnMDBR) was examined, using three FeCl₃ dosages (20 mg/L, 50 mg/L, and 100 mg/L). The results showed that there was no significant difference in the removal efficiencies of COD, NH₄⁺-N and P across the three FeCl₃ dosages, with average removal rates exceeding 98.12%, 81.80% and 99.99%, respectively. However, an increase in water production was observed, with the order of effect being 50 mg/L > 100 mg/L > 20 mg/L. This phenomenon was attributed to the modification of sludge characteristics by FeCl₃, which included the augmentation of Zeta potential, particle size, and EPS concentration, while simultaneously leading to a reduction in SMP concentration. The alteration facilitated sludge agglomeration. Additionally, the

- salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 674:121518.
- [25] Zhu J, Tian M, Zhang Y, *et al.* Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification[J]. *Chem Eng J*, 2015, 265:184–193.
- [26] Zhao S, Wang Z. A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination [J]. *J Membr Sci*, 2017, 524:214–224.
- [27] Schaep J, Van der Bruggen B, Vandecasteele C, *et al.* Influence of ion size and charge in nanofiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 1998, 14(1):155–162.
- [28] Alventosa-deLara E, Barredo-Damas S, Zuriaga-Agustí E, *et al.* Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 129:96–105.
- [29] Jin P, Chergaoui S, Zheng J, *et al.* Low-pressure highly permeable polyester loose nanofiltration membranes tailored by natural carbohydrates for effective dye/salt fractionation [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 421:126716.
- [30] 常国梁, 龚耿浩. 联苯酚基聚芳酯疏松纳滤膜的制备及其性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1):74–82.

Fabrication and performance of maltitol-based polyester composite nanofiltration membrane

ZHANG Quanhe¹, LIU Dapeng^{1,2}, HONG Yaoliang^{1,2,3}

(1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Separation and Purification Materials and Technology Engineering Research Center, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou 215009, China)

Abstract: Loose nanofiltration membranes with excellent dye/salt selective separation are expected to fulfill the urgent need for dye/salt mixture separation in textile wastewater treatment. In this study, Maltitol with abundant hydroxyl groups was used as a novel aqueous monomer, and Maltitol/TMC loose nanofiltration membrane with high dye/salt selectivity and high water permeance was fabricated by interfacial polymerization (IP) with trimesoyl chloride (TMC) on the surface of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes for the excellent separation of dye/salt mixed solutions. The performance of the membranes was optimized by adjusting the concentration of Maltitol, and the optimized membranes had water permeance of 800.1 L/(m² · h · MPa), with dyes rejection to 99.3%, 95.1% and 97.2% for Congo red (CR), Direct red 23 (DR 23) and Eriochrome black T (EBT), the rejection of Na₂SO₄ and NaCl were only 10.3% and 4.4%, respectively. The optimized membranes showed flux recovery ratio (FRR) of around 90% for all three dyes, and good long-term stability for the mixed salt/dye solutions. The new maltitol-based nanofiltration membrane has excellent application prospects in textile wastewater treatment.

Key words: loose nanofiltration membrane; interfacial polymerization; Maltitol; dye/salt separation

(上接第 132 页)

formation of a loose, porous cake layer on the fouled membrane is achieved through the proper addition of FeCl₃. Nevertheless, inorganic fouling of the membrane was exacerbated by excessive FeCl₃ addition. Furthermore, FeCl₃ addition increased the relative abundance of Methanothermobacter in the microbial community of AnMDBR, thereby promoting the methanogenesis process. These findings provide support for improving the wastewater treatment performance within iron salt-assist AnMDBR.

Key words: AnMDBR; FeCl₃; sludge characteristics; membrane fouling; microbial community