



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910072

中图分类号 X703.5

文献标识码 A

印霞斐, 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.

YIN Xiafei, LI Xiufen, HUA Zhaozhe, et al. Effect of electrode distance on pollutant removal by the spontaneous electric field MBR[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2164-2175.

电极间距对自生电场 MBR 去除污染物的影响

印霞斐^{1,2,3}, 李秀芬^{1,2,3,*}, 华兆哲^{1,2,3}, 任月萍^{1,2,3}

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 21412

3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009

第一作者: 印霞斐(1990—), 女, 博士研究生。研究方向: 环境生物技术及污水资源化。E-mail: yinxiafei11@163.com

*通信作者: 李秀芬(1968—), 女, 博士, 教授。研究方向: 环境生物技术。E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

摘 要 膜生物反应器 (MBR) 已在污水处理领域得到广泛的应用, 然而氮、磷难以达到排放要求。为了强化污染物去除效果, 可将 MBR 与其他新型污水处理技术耦合, 进一步降低出水污染物浓度。使用折流板将反应器分隔为厌氧池和好氧池, 以石墨毡为阳极材料, 以自制铜纳米线 (Cu-NWs) 导电微滤膜为阴极材料, 构建自生电场膜生物反应器 (SEF-MBR), 用来处理模拟废水, 研究了不同电极间距下自生电场强度的变化及污染物去除效果对自生电场强度变化的响应规律。结果表明: 当电极间距从 4 cm 减小到 2 cm 时, 自生电场强度提高了 41.7%, 出水化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD)、总氮 (total nitrogen, TN) 和总磷 (total phosphorus, TP) 的浓度分别降低了 31.3%、24.2% 和 37.5%; 电极间距对 SEF-MBRs 污泥的活性影响不大, 但均高于对对照-MBR 的影响; 随电极间距减小, 好氧池 H_2O_2 浓度提高了 80.9%, 从而促进了 COD 和 NH_4^+-N 的降解, 提高了微生物对正磷的吸收, 从而降低了 TP 的含量。三维激发发射矩阵 (EEM) 结果显示, 污水中类色氨酸的特征峰荧光强度降低了 5.3%。而膜过滤作用去除有机物的贡献随自生电场强度的提高而降低。自生电场作用与膜过滤互补协同, 可为优化出水水质提供双重保障。该技术可降低 MBR 运行成本, 丰富 MBR 技术的理论成果, 为城镇生活污水的回用提供参考。

关键词 电极间距; 自生电场 MBR; 电场强度; COD 去除; 脱氮除磷

由于人口增长、经济发展和产业结构的调整, 我国不断增加的工农业、生活用水需求与严重的水污染之间的矛盾日益突出^[1]。城镇生活污水处理与回用是缓解水资源短缺的重要手段之一^[2]。研发出水水质优、运行成本低、二次污染小的新型污水处理技术, 实现城镇生活污水的再生回用具有重要的现实意义。

膜生物反应器 (membrane bioreactor, MBR) 因其良好的出水水质、较低的污泥产量和紧凑的装置结构等优势成为污水处理及回用领域中最具发展潜力的技术之一^[3]。MBR 中的膜组件可截留悬浮物、细菌、大分子有机物和胶体等污染物, 一方面, 反应器内可以长时间保持较高的活性污泥浓度, 有效去除水中的有机污染物; 另一方面, 与传统的活性污泥法相比, 大分子有机物的停留时

收稿日期: 2019-10-14; 录用日期: 2019-11-29

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2016YFC0400707); 江苏省“六大人才高峰”项目 (2011-JNHB-004); 江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划项目 (KYLX16_0812)

间延长, 降解效果得到提高。膜对微生物的高效截留作用使污泥停留时间 (sludge retention time, SRT) 延长, 较长的 SRT 会导致部分微生物进入内源呼吸, 降低污泥活性, 从而影响污染物去除效果^[4]。适宜的电场强度有利于促进微生物新陈代谢, 增强污泥活性, 提高污染物去除率^[5]。在实际应用中, 对 MBR 施加适宜强度的电场会产生额外的能耗, 增加运行成本。微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 中的微生物可氧化污水中有机物 (电子供体) 来释放电子, 进而产生电能, 同时达到电能回收、污染物去除的目的^[6], 且其产生的微电场满足提高微生物活性的需求, 可用于强化污染物去除。MA 等^[7]构建 MFC 耦合 MBR 装置处理生活污水, 结果表明, 反应器连续运行 270 d, 电流密度为 $84.2 \sim 568.4 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$, 微生物群落更加多样化, COD 去除率提高了 35.3%。此外, 在 MFC 的阴极处氧气会发生 2 电子还原反应产生 H_2O_2 , 进一步提高有机物的去除率^[8]。已有研究^[8]表明, H_2O_2 浓度与电场强度呈正相关关系, 一般而言, 电场强度越高, H_2O_2 浓度也越高, 越有利于污染物的降解。

在实际应用中, 用作分隔 MFC 厌氧室和好氧室的离子交换膜成本较高^[9], 不利于放大运行。本研究采用折流板代替离子交换膜, 将反应器分隔为厌氧池与好氧池, 形成相对独立的厌氧和好氧环境, 以自制的铜纳米线 (Cu-nanowires, Cu-NWs) 导电微滤膜^[10]作为 MBR 的膜分离介质兼阴极材料, 构建了自生电场膜生物反应器 (spontaneous electric field MBR, SEF-MBR), 以处理模拟废水。在电化学系统中, 电极间距是影响电场强度的重要因素之一。研究电场间距对系统出水 COD、氮、磷浓度的影响, 分析电场强化去除 COD 和脱氮除磷的机理, 可降低 MBR 运行成本, 推进 MFC 的实际应用。该技术可为低能耗污水处理 MBR 系统的进一步推广与应用提供参考。

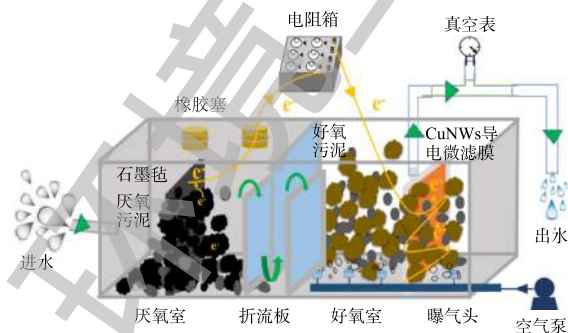
1 材料与方法

1.1 实验原料

将自制的 Cu-NWs 导电微滤膜分别裁剪为长 16 cm、宽 13 cm 的膜片, 用导电胶将钛丝固定在膜面, 获得自制的导电微滤膜组件, 其有效膜面积为 260 cm^2 。实验用模拟废水由 $230 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 蛋白胨、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 无水乙酸钠、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 牛肉膏、 $198 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 、 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $170 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组成^[11]。

1.2 实验装置

SEF-MBR 装置的结构如图 1 所示。折流板将反应器分隔为厌氧池和好氧池, 二者的有效容积均为 4.05 L。将石墨毡置于厌氧池内, 将自制导电微滤膜组件置于好氧池中, 膜组件下方设有曝气装置 (曝气速率为 $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), 起到供氧和冲刷膜面的作用。钛丝将石墨毡、微滤膜与 500Ω 外阻相连。电极间距分别设置为 2 cm (SEF-MBR2) 和 4 cm (SEF-MBR4)。采用商用 PVDF 微滤膜组件替代导



(a) 示意图



(b) 实物图

图 1 SEF-MBR 装置的示意图和实物图

Fig. 1 Schematic diagram and physical photo of SEF-MBR reactor

电微滤膜, 搭建对照-MBR系统(对照-MBR), 结构同上。3个反应器置于30℃恒温室内连续运行。

1.3 实验方法

取适量实验室长期运行的传统MBR(处理模拟生活废水)活性污泥, 在 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心后, 分别添加到3个反应器的厌氧室和好氧室中, 污泥终浓度分别为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。模拟废水通过蠕动泵(流速为 $11.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)进入厌氧池, 厌氧池出水流经折流板区进入好氧池, 最后经膜过滤出水。系统水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)为12 h, SRT为30 d。

当SEF-MBR的峰电压和好氧室 H_2O_2 浓度变化不大且在稳定运行21 d后, 反应器启动成功, 进入稳定运行阶段。稳定运行期间, SEF-MBR2、SEF-MBR4和对照-MBR的平均自生电场强度分别为 $(1.20\pm 0.06)\text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $(0.70\pm 0.08)\text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和未检出, H_2O_2 平均浓度分别为 $(0.94\pm 0.19)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(0.18\pm 0.02)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和未检出。与对照-MBR相比, SEF-MBRs具有更高的电场强度和 H_2O_2 。

1.4 分析方法

根据LIU等^[12]的测试方法, 得到电场强度、库仑效率(coulombic efficiency, C_e)、功率密度并绘制极化曲线。MLSS、COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、总氮(total nitrogen, TN)和总磷(total phosphorus, TP)浓度、比耗氧速率(specific oxygen uptake rate, SOUR)采用国家标准方法^[13]测定。采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC, ACQUITY UPLC I-CLASS, Waters, USA)测定三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)^[14]。采用激光共聚焦显微镜(confocal laser scanning microscopy, CLSM, ZEISS LSM 710, ZEISS, 德国)测量膜面泥饼层的厚度^[15]。采用三维荧光光谱(three-dimensional excitation-emission matrix, 3D-EEM, F-7000, Hitachi, 日本)测试水中的有机物组分, 并使用3DSpectAlyze软件进行图像信息统计, 得到荧光峰的位置和强度^[16]。采用碘化钾-紫外分光光度法测 H_2O_2 浓度^[8], 2,3,5-氯化三苯基四氮唑(2,3,5-triphenyltetrazole chloride, TTC)还原法测定污泥脱氢酶活性(dehydrogenase activity, DHA)^[17]。

为了解SEF-MBRs中电化学及膜过滤在COD去除中的作用, 根据WANG等^[18]的报道, 对3个反应器的COD量进行衡算。

2 结果与讨论

2.1 电极间距对自生电场强度的影响

商用PVDF微滤膜的电阻率为 $3\times 10^{12}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 其可阻碍电子的运动, 限制电流的产生, 故在对照-MBR中没有产生自生电场^[19]。SEF-MBR2的平均自生电场强度比SEF-MBR4提高了41.7%。缩短电极间距可提高自生电场强度。随电极间距的缩小, 溶液中离子和质子的转移阻力降低, 欧姆内阻减小, 有利于提高自生电场强度。SEF-MBR2中自生电场强度的提高源于较低的体系内阻。SEF-MBR的功率密度曲线和极化曲线如图2所示。随着电极间距从4 cm降低到2 cm, 体系内阻从 $1\,678.2\text{ }\Omega$ 降低到 $1\,175.8\text{ }\Omega$, 最大输出功率密度由 $2.38\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 提高到 $2.90\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

与WANG等^[20]和LIU等^[21]报道的结果相比, 本研究中SEF-MBRs的电场强度较低。此外, 计算得到SEF-MBR2和SEF-MBR4的库仑效率分别为0.23%和0.12%。与已有研究的结

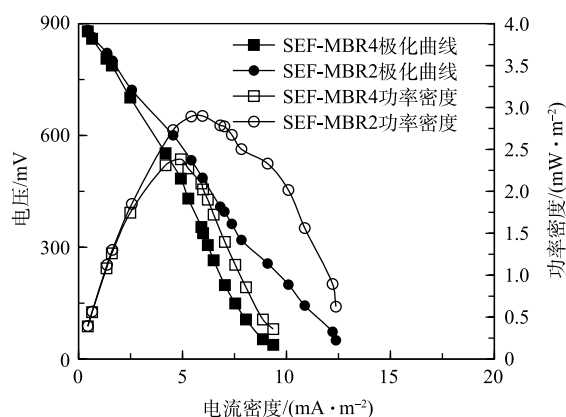


图2 不同电极间距下SEF-MBRs的功率密度曲线和极化曲线

Fig. 2 Power density curves and polarization curves of the SEF-MBRs at different electrode distances

果 (0.5~29%)^[8, 10, 20, 22-26] 相比, 本研究所构建的 SEF-MBRs 库仑效率较低。这可能由以下 4 个原因导致: 其一, 厌氧池未密封, 故氧气在一定程度上破坏了厌氧环境, 使得厌氧池 DO 浓度较高, 为 0.7~0.9 mg·L⁻¹, 进而影响产电微生物的活性, 导致产电效率较低; 其二, 厌氧微生物降解有机物所产生的电子直接被氧气消耗^[21], 故传递到阴极的电子数量减少; 其三, 氧气氧化部分有机物, 降低了有机物中的化学能转化为电能的效率^[27]; 最后, 在厌氧池内, 除了产电菌还有其他微生物 (如产甲烷菌等) 的存在^[28], 这些微生物在降解耗氧有机物 (以 COD 计) 的过程中不会产生电能。然而, 本研究的目的是在去除污染物过程中, 保持微生物活性, 强化污染物去除效果, 而非回收电能。因此, 体系产生的弱电场提高污染物去除率是研究重点。

2.2 电极间距对 COD 去除效果的影响分析

电极间距对 COD 去除效果的影响结果如表 1 所示。对照-MBR、SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 的系统出水中 COD 去除率分别为 87.2%、93.4% 和 90.4%, 自生电场 MBR 对 COD 去除效果均优于对照-MBR, 且以电极间距为 2 cm 时最佳。在 SEF-MBR2 中, 有机物在好氧池和厌氧池的去除率分别为 59.2% 和 80.6%。根据 YIN 等^[10]的研究结果, 自生电场强度为 77.0 mV·cm⁻¹ 的序批式 SEF-MBR 好氧池和厌氧池对有机物的去除率分别为 57.0% 和 87.1%, 这说明尽管连续流 SEF-MBR 的自生电场强度较低, 但不影响其对污染物的处理效果。3 个反应器的出水 COD 均满足我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准, 其中, 自生电场 MBR 对 COD 去除效果均优于对照-MBR, 且以电极间距为 2 cm 时最佳。在 SEF-MBR2 中, 出水 COD 为 21.7 mg·L⁻¹, 满足我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) IV 类标准, 出水水质优良。

表 1 不同电极间距下 COD 的去除效果
Table 1 COD removal effects at different electrode distances

反应器	进水及各工艺出水COD/(mg·L ⁻¹)				总去除率/%
	进水	厌氧池出水	好氧池上清液	好氧池出水	
SEF-MBR2	328.1±9.2	133.8±7.5	25.9±4.8	21.7±3.6	93.4±1.2
SEF-MBR4	328.1±9.2	135.3±16.2	39.2±3.0	31.6±2.4	90.4±0.7
对照-MBR	328.1±9.2	146.8±4.5	54.7±2.6	42.2±5.2	87.2±1.3

SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 厌氧池的 COD 去除率分别为 59.2% 和 58.8%, 均高于对照-MBR(55.3%)。在 SEF-MBRs 中, 除了传统的厌氧微生物对有机物的降解作用, 产电微生物也会降解一部分 COD 并以电能的形式回收, 且产电菌的同化作用也会消耗一部分 COD。此外, 有研究^[29]指出, 弱电场 (<10 mV·cm⁻¹) 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。DHA 可表征微生物对有机物的降解能力, DHA 含量越高, 活性污泥中微生物的呼吸速率越快, 有机物的分解转化越剧烈。SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 厌氧池污泥的 DHA 含量均为 29.7 mg·g⁻¹, 而对照-MBR 的含量则为 24.6 mg·g⁻¹。自生电场的存在提高了脱氢酶活性, 从而提高了厌氧池对耗氧有机物 (以 COD 计) 的降解效果。SEF-MBR2 好氧池对 COD 的去除率最高, 为 80.6%, 分别比 SEF-MBR4 和对照-MBR 提高了 9.6% 和 17.9%, 其原因可能归为以下 2 点^[18]: 电场有效刺激了微生物的活性, SEF-MBRs 好氧池污泥的 DHA 含量为 46.9 mg·g⁻¹, 而对照-MBR 污泥的 DHA 含量为 40.0 mg·g⁻¹; SEF-MBRs 好氧池有少量 H₂O₂, 可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, 随电极间距从 4 cm 缩短至 2 cm, 自生电场强度提高了约 41.7%, 产电量即电子产生量越多, 产生的氧化剂浓度越高, SEF-MBR2 的 H₂O₂ 平均浓度增加了约 80.9%, 对照-MBR 中没有产生自生电场, 好氧池未检测到 H₂O₂。

根据 COD 衡算结果 (表 2), 可进一步得到反应器中传统生物降解作用、自生电场作用和膜过滤作用对 COD 去除的贡献。

表 2 SEF-MBRs 和对照-MBR 中 COD 衡算及去除机理分析
Table 2 COD balance calculation and removal mechanism analysis in SEF-MBRs and Control-MBR $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$

反应器	厌氧池			好氧池		膜过滤消耗	系统总消耗
	传统生物消耗	产电消耗	高活性消耗	传统生物消耗	电场消耗		
SEF-MBR2	2 936.9	7.2	203.4	1 491.9	256.0	95.0	4 963.4
SEF-MBR4	2 936.9	3.7	182.6	1 491.9	64.8	150.1	4 803.0
对照-MBR	2 936.9	—	—	1 491.9	—	202.5	4 631.3

注: —为无产电消耗和高活性消耗。

进水总 COD 量为 $5\,314.9 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$, 在 MBR 系统中, 厌氧池和好氧池通过传统生物降解分别可以消耗进水中 55.3% 和 28.1% 的耗氧有机物 (以 COD 计), 进水中耗氧有机物 (以 COD 计) 主要是通过厌氧池微生物降解去除的。自生电场通过产电转化和提高微生物活性改善厌氧池污染物的去除率, 其中, 以提高微生物活性进而去除较多污染物为主, 且自生电场强度越高, 厌氧微生物活性越高。厌氧处理后, 其出水中的污染物大部分已较难降解转化, 好氧池的 COD 消耗量减少。好氧池 COD 的消耗主要来自传统微生物降解、自生电场带来的强氧化剂氧化和高活性微生物转化, 同样, 自生电场强度越高, 其带来的污染物消耗量越多。此外, 膜过滤作用去除 COD 的贡献随自生电场强度的提高而降低, 自生电场作用与膜过滤互补协同, 为优化出水水质提供双重保障。

2.3 电极间距对脱氮效果的影响分析

反应器对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果如表 3 所示。3 个反应器出水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均满足我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) IV 类标准, 出水水质良好。

表 3 不同电极间距下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果
Table 3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal effect at different electrode distances

反应器	进水及各工艺出水 $\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				总去除率/%
	进水	厌氧池出水	好氧池上清液	好氧池出水	
SEF-MBR2	35.4 ± 2.3	17.8 ± 1.9	0.1 ± 0.1	—	100
SEF-MBR4	35.4 ± 2.3	18.6 ± 1.0	0.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1	99.4 ± 0.5
对照-MBR	35.4 ± 2.3	21.4 ± 1.8	1.1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	98.3 ± 0.4

注: —为 SEF-MBR2 出水未检测到 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度。

SEF-MBRs 厌氧池和好氧池对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均高于对照-MBR。对照-MBR 厌氧池对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率为 39.5%, 高于 SUNEETHI 等^[30]的研究结果, 除了厌氧微生物的同化作用消耗一部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 3 个反应器的厌氧池的 DO 均在 $0.7 \sim 0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 发生硝化反应, 生成 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。好氧池由于充足的曝气发生硝化反应, 大大降低了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量, 对照-MBR 中的好氧池对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率为 95.0%。当电极间距从 4 cm 缩短至 2 cm 时, 厌氧池的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率从 48.4% 上升到 49.8%, 好氧池的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率从 95.7% 上升到 99.4%。在自生电场的作用下, SEF-MBR 2 中的微生物有更高的活性和更快的新陈代谢速度, 且好氧池产生的 H_2O_2 能促进 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除, 将其氧化为氮气和水^[31], 如式 (1) 所示。电场强度越高, 电化学反应速率越快, 对污染物的分解作用越强^[32-33]。好氧池上清液在抽吸作用下经过微滤膜, 膜面泥饼层截留一部分污染物, 进一步降低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量, 在 SEF-

MBR2 滤液中未检测到 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。



反应器对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除效果如表 4 所示。由于进水没有进行厌氧处理， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的平均浓度为 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的平均浓度为 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 4 不同电极间距下 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的去除效果
Table 4 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ removal effects at different electrode distances

污染物	反应器	进水及各工艺出水 $\text{COD}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				总去除率/%
		进水	厌氧池出水	好氧池上清液	好氧池出水	
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	SEF-MBR2	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.03	0.01 ± 0.01	—	100
	SEF-MBR4	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.05	0.01	—	100
	对照-MBR	0.02 ± 0.01	0.21 ± 0.16	0.01 ± 0.01	—	100
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	SEF-MBR2	1.23 ± 0.40	1.29 ± 0.64	7.18 ± 1.24	5.74 ± 1.47	—
	SEF-MBR4	1.23 ± 0.40	1.58 ± 0.44	9.85 ± 0.88	7.65 ± 1.22	—
	对照-MBR	1.23 ± 0.40	2.02 ± 1.27	12.04 ± 1.62	9.22 ± 2.19	—

厌氧池不严格的厌氧环境促进亚硝化反应和硝化反应，产生少量的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ，在好氧池中，主要发生硝化反应， $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的浓度大大降低， $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度增加。SEF-MBRs 好氧池出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量比对照-MBR 低，这主要归因于以下 2 点：一方面，SEF-MBRs 的自生电场提高了氨氧化细菌 (ammonia-oxidizing bacteria, AOB) 活性 ($10.0 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$) 和亚硝酸盐氧化菌 (nitrite oxidation bacteria, NOB) 活性 ($12.9 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$)，其分别比对照-MBR 的高了 170.3% 和 11.2%，促进了硝化反应；另一方面， H^+ 可从厌氧池传递至好氧池，作为供氢体使细菌更好的生长，降低了出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量。此外，SEF-MBRs 中的 NOB 活性高于 AOB 活性，这说明将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是系统硝化速率的限速步骤^[34]，SEF-MBR2 的亚硝化降解速率常数 (2.95 h^{-1}) 略高于 SEF-MBR4 (2.916 h^{-1})，从理论上证明了 SEF-MBR2 取得了良好的硝化效果。

SEF-MBRs 中的异氧反硝化菌利用有机物作为电子供体进行反硝化^[23]。SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 中膜对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的截留率分别为 20.1% 和 22.3%，略低于对照-MBR(23.4%)。在自生电场的作用下，微生物向远离 Cu-NWs 导电微滤膜面方向移动，导致膜面微生物减少，从而影响生物膜内层的缺氧环境，故不利于反硝化^[24]。

TN 的去除效果如表 5 所示。SEF-MBRs 厌氧池对 TN 的去除率相似，均略高于对照-MBR (28.2%)。TN 在厌氧池主要由微生物去除，SEF-MBRs 中微生物在内部电场作用下有较高的活性，对污染物去除率较高。对照-MBR 好氧池的 TN 去除率为 48.1%，随着电场强度的提高，好氧池 TN 去除率从 55.5% 增加到 67.0%，电场提高了 AOB 和 NOB 的活性，SEF-MBRs 产生的 H_2O_2 促进了有机物的氧化，从而提高了 TN 的去除率。3 个反应器好氧池出水 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度变化

表 5 不同电极间距下 TN 的去除效果
Table 5 TN removal effect at different electrode distances

反应器	进水及各工艺出水 $\text{COD}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				总去除率/%
	进水	厌氧池出水	好氧池上清液	好氧池出水	
SEF-MBR2	39.3 ± 3.1	26.2 ± 2.5	8.7 ± 1.3	7.5 ± 0.9	81.0 ± 1.6
SEF-MBR4	39.3 ± 3.1	26.9 ± 1.5	12.0 ± 0.6	9.9 ± 0.7	75.5 ± 2.0
对照-MBR	39.3 ± 3.1	28.2 ± 2.9	14.7 ± 2.2	12.0 ± 3.0	69.6 ± 5.6

规律趋于一致,由此可见,硝化作用对TN的去除具有重要的影响。

对照-MBR中PVDF膜对TN的截留率为18.8%,高于SEF-MBR2(13.3%)和SEF-MBR4(17.2%)。SEF-MBRs中膜的TN截留率较低可能与较薄的泥饼层厚度有关^[35]。LI等^[36]的研究表明,膜面泥饼层可以形成实现同步硝化反硝化(simultaneous nitrification and denitrification, SND)的微环境。由于泥饼层的外表面DO浓度较高,以硝化反应为主;受到氧气扩散的限制和外部氧消耗导致的氧传质动力不足,泥饼层内部产生缺氧区,以反硝化反应为主^[37]。CLSM测得SEF-MBR2中膜面泥饼层的厚度最小,为87.27 μm ,分别比SEF-MBR4和对照-MBR低了6.92%和20.21%。当泥饼层厚度较小时,内部的缺氧环境受到影响,影响反硝化作用,降低硝酸盐及总氮去除率。此外,污泥絮体在膜表面形成的泥饼层可以看作是动态膜,有很强的吸附和储存碳源的能力^[38],好氧池中一部分有机物被输送到泥饼层内部作为反硝化的碳源,对照-MBR对COD的截留率高于SEF-MBRs,这说明对照-MBR吸附和储存了更多的有机碳,为反硝化提供了条件,有利于总氮去除。

微生物在降解有机物的过程中会产生荧光活性化合物,在紫外光的激发下发生特征荧光^[39]。蛋白质中的酪氨酸、色氨酸等在Ex/Em=(250~290) nm/(310~340) nm处会发射出荧光,荧光峰的荧光强度可在一定程度上可以反映出水中类蛋白质的含量^[40]。采用EEM观察不同电极间距下各反应池出水,并使用3DSpectAlyze软件分析得到荧光特征峰的位置和强度,可为TN去除提供有益补充(表6)。结果表明,进水和各反应池出水的荧光均主要分布在2个区域,分别为Ex/Em=230 nm/(330~340) nm和Ex/Em=(280~290) nm/(310~320) nm,代表类色氨酸和类酪氨酸。对照-MBR中厌氧池出水、好氧池上清液和膜出水中类蛋白质的荧光强度均高于SEF-MBRs,且随着电极间距缩短,各反应池出水中类蛋白质的荧光强度均有所降低,这一变化趋势与TN含量的变化趋势一致。经过厌氧池中微生物的降解,SEF-MBR2、SEF-MBR4、对照-MBR的进水中类色氨酸和类酪氨酸的荧光强度分别降低35.1%和20.4%、34.9%和20.9%、26.4%和13.5%;经过好氧池中好氧微生物分解利用和氧化剂的氧化作用,SEF-MBR2、SEF-MBR4中特征峰的荧光强度分别降低48.8%和12.3%、43.5%和22.3%,而对照-MBR中只存在微生物的降解作用,所以分别降低24.2%和17.2%;最后经过膜面泥饼层的SND作用,其荧光强度分别降低了23.3%和25.1%、22.8%和0.9%、38.7%和17.8%。SEF-MBR2、SEF-MBR4和对照-MBR出水中类色氨酸和类酪氨酸的荧光强度比进水分别降低了74.5%和47.7%、71.6%和39.1%、65.8%和41.2%。说明类色氨酸降解速率高于类酪

表6 不同电极间距下特征峰的荧光强度

Table 6 Intensities of the characteristic peaks at different electrode distances

水样	反应器	类色氨酸		类酪氨酸	
		(Ex/Em)/nm	强度	(Ex/Em)/nm	强度
进水	—	230.0/340.0	55.46	280.0/310.0	37.17
厌氧池出水	SEF-MBR2	230.0/340.0	36.02	280.0/310.0	29.57
	SEF-MBR4	230.0/330.0	36.11	280.0/310.0	29.4
	对照-MBR	230.0/340.0	40.84	280.0/310.0	32.14
	SEF-MBR2	230.0/330.0	18.45	290.0/320.0	25.93
好氧池上清液	SEF-MBR4	230.0/340.0	20.41	280.0/310.0	22.84
	对照-MBR	230.0/330.0	30.92	280.0/310.0	26.6
	SEF-MBR2	230.0/330.0	14.15	280.0/310.0	19.43
膜出水	SEF-MBR4	230.0/340.0	15.76	290.0/320.0	22.64
	对照-MBR	230.0/330.0	18.95	280.0/310.0	21.86

氨酸^[41-42]。SWEENEY 等^[43]的研究表明，与酪氨酸相比，色氨酸更容易被微生物分解利用和氧化剂所氧化降解，污水中类色氨酸去除率的提高有利于 TN 的去除。

2.4 电极间距对除磷效果的影响分析

3 个反应器对 TP 的去除效果如表 7 所示。对照-MBR 的 TP 去除率最低 (67.2%)，分别比 SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 降低了 13.6% 和 9.4%。在厌氧池，TP 主要通过石墨毡的吸附和微生物的降解去除^[12]。SEF-MBRs 的厌氧池对 TP 的去除率相似，约为 24.0% 左右，比对照-MBR 的高了约 7.0%，对照-MBR 好氧池中的 TP 去除率为 48.6%，分别比 SEF-MBR2 和 SEF-MBR4 降低了 18.8% 和 10.8%。这一方面归因于 SEF-MBRs 自生电场提高了微生物活性。ATP 含量与微生物活性有良好的相关关系，SEF-MBRs 厌氧池和好氧池的 ATP 含量分别为 0.33 和 0.39 mg·g⁻¹，分别比对照-MBR 的提高了 10.0% 和 14.7%。另一方面，好氧池生成的 H₂O₂ 进入细胞体内分解产生大量 O₂，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^[44]，从而提高了对 TP 的去除。

表 7 不同电极间距下 TP 的去除效果
Table 7 TP removal effect at different electrode distances

反应器	进水及各工艺出水COD/(mg L ⁻¹)				总去除率/%
	进水	厌氧池出水	好氧池上清液	好氧池出水	
SEF-MBR2	3.0±0.3	2.2±0.3	0.7±0.1	0.5±0.04	80.8±0.9
SEF-MBR4	3.0±0.3	2.3±0.2	0.9±0.1	0.8±0.1	76.6±1.2
对照-MBR	3.0±0.3	2.5±0.3	1.3±0.1	1.1±0.1	67.2±6.3

此外，好氧污泥中的 EPS 可以作为动态磷储存库，将一部分 TP 储存在 EPS 中，这部分磷随周期末富磷污泥一同排出体系，从而达到除磷的目的^[45]。SEF-MBR2、SEF-MBR4 和对照-MBR 的 EPS 含量分别为 (12.2±0.6)、(12.2±0.4) 和 (16.4±4.8) mg·g⁻¹。本研究测试了好氧池中微生物胞内、EPS 和溶液中磷的形态和含量，分析了磷的迁移和转化规律。TP 与正磷含量之差为复杂形式的磷 (非正磷) 含量。如表 8 所示，SEF-MBR2、SEF-MBR4 和对照-MBR 的好氧池中，在微生物胞内、EPS 和上清液中，TP 中非正磷所占比重较大，因为聚磷菌以聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHA) 为能源吸收溶液中的大部分正磷，在多聚磷酸盐激酶的作用下合成多聚磷酸盐进入 EPS，然后通过膜相关转运蛋白进入微生物胞内，在酶的作用下合成多聚磷酸盐，完成糖原的恢复和自身细胞生长^[46]。

表 8 好氧池中磷的形态及含量
Table 8 Species and content of phosphorus in the aerobic tank

反应器	胞内		EPS		上清液	
	TP	正磷	TP	正磷	TP	正磷
SEF-MBR2	32.3±5.0	4.1±0.4	44.0±26.0	6.0±4.4	0.7±0.1	0.2±0.1
SEF-MBR4	22.3±9.1	2.7±1.6	25.7±0.1	3.9	0.9±0.1	0.3±0.2
对照-MBR	17.6±2.5	2.3±1.1	25.4±3.5	4.5±2.2	1.3±0.1	0.5±0.2

3 结论

1) 本研究构建的 SEF-MBR 装置通过利用污水中有机物的化学能自生电场协同衍生强氧化剂，可增强微生物活性，强化去除 COD，从而提高了脱氮除磷效率。

2) 当电极间距从 4 cm 缩短为 2 cm 时, 平均自生电场强度提高了 41.7%, 最大输出功率密度由 $2.38 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $2.90 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 好氧池产生的 H_2O_2 浓度从 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与传统 MBR 相比, SEF-MBRs 好氧池活性污泥 DHA 和 ATP 含量分别提高了 14.7% 和 12.8%。

3) 随着电极间距的减小, 出水 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 分别从 31.6、0.2、9.9 和 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 21.7、未检出、7.5 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 满足我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准, 其中 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 还达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) IV 类标准, 出水水质良好。

参考文献

- [1] UNESCO. Launch of united nations world water development report[R]. France: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UN, 2018.
- [2] ZHANG J, SATTI A, CHEN X, et al. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression: Performance and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 223-230.
- [3] VANYACKER L, DECLERCK P, BILAD M R, et al. Biofouling on microfiltration membranes in MBRs: Role of membrane type and microbial community[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453(3): 394-401.
- [4] BROECK V D, DIERDONCK V, NIJSKENS P, et al. The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 401-402(10): 48-55.
- [5] ASAI Y, MIYAHARA M, KOUZUMA A, et al. Comparative evaluation of wastewater-treatment microbial fuel cells in terms of organics removal, waste-sludge production, and electricity generation[J]. *Bioresources & Bioprocessing*, 2017, 4(1): 30.
- [6] LIU H, RAMNARAYANAN R, LOGAN B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 38(7): 2281-2285.
- [7] MA J X, WANG Z W, HE D, et al. Long-term investigation of a novel electrochemical membrane bioreactor for low-strength municipal wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2015, 78: 98-110.
- [8] 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.
- [9] IEROPOULOS I, GREENMAN J, MELHUSH C. Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: Stack configuration and scalability[J]. *International Journal of Energy Research*, 2008, 32(13): 1228-1240.
- [10] YIN X F, LI X F, WANG X H, et al. A spontaneous electric field membrane bioreactor with the innovative Cu-nanowires conductive microfiltration membrane for membrane fouling mitigation and pollutant removal[J]. *Water Environment Research*, 2019, 1: 1-8.
- [11] HUANG L H, LI X F, REN Y P, et al. Preparation of conductive microfiltration membrane and its performance in a coupled configuration of membrane bioreactor with microbial fuel cell[J]. *RSC Advances*, 2017, 34(7): 20824-20832.
- [12] LIU J D, LIU L F, GAO B, et al. Integration of microbial fuel cell with independent membrane cathode bioreactor for power generation, membrane fouling mitigation and wastewater treatment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(31): 17865-17872.

- [13] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] VIANT M R, PINCETICH C A, HINTON D E, et al. Toxic actions of dinoseb in medaka (*Oryzias latipes*) embryos as determined by in vivo ^{31}P NMR, HPLC-UV and ^1H NMR metabolomics[J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 76(3/4): 329-342.
- [15] LIU J M, WANG X H, WANG Z W, et al. Integrating microbial fuel cells with anaerobic acidification and forward osmosis membrane for enhancing bio-electricity and water recovery from low-strength wastewater[J]. *Water Research*, 2017, 110: 74-82.
- [16] YANG S S, GUO W Q, CHEN Y D, et al. Simultaneous in-situ sludge reduction and nutrient removal in an A2MO-M system: Performances, mechanisms, and modeling with an extended ASM2d model[J]. *Water Research*, 2016, 88: 524-537.
- [17] TAN X P, LIU Y J, YAN K H, et al. Differences in the response of soil dehydrogenase activity to Cd contamination are determined by the different substrates used for its determination[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 324-332.
- [18] WANG J, BI F H, NGO H H, et al. Evaluation of energy-distribution of a hybrid microbial fuel cell-membrane bioreactor (MFC-MBR) for cost-effective wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 420-425.
- [19] 吴金坤. PVDF的特性及其生产现状[J]. 化工新型材料, 1998(12): 10-13.
- [20] WANG L, WEI J F, ZHAO K Y, et al. Preparation and characterization of high-hydrophilic polyhydroxy functional PP hollow fiber membrane[J]. *Materials Letters*, 2015, 159: 189-192.
- [21] LIU J D, LIU L F, GAO B, et al. Integration of bio-electrochemical cell in membrane bioreactor for membrane cathode fouling reduction through electricity generation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 430: 196-202.
- [22] WANG Y P, LIU X W, LI W W, et al. A microbial fuel cell-membrane bioreactor integrated system for cost-effective wastewater treatment[J]. *Applied Energy*, 2012, 98: 230-235.
- [23] ZHOU G W, ZHOU Y H, ZHOU G Q, et al. Assessment of a novel overflow-type electrochemical membrane bioreactor (EMBR) for wastewater treatment, energy recovery and membrane fouling mitigation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 648-655.
- [24] ZHANG G, ZHANG H, MA Y, et al. Membrane filtration biocathode microbial fuel cell for nitrogen removal and electricity generation[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2014, 60: 56-63.
- [25] SU X, TIAN Y, SUN Z, et al. Performance of a combined system of microbial fuel cell and membrane bioreactor: Wastewater treatment, sludge reduction, energy recovery and membrane fouling[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2013, 49(22): 92-98.
- [26] LI H, TIAN Y, ZUO W, et al. Electricity generation from food wastes and characteristics of organic matters in microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 104-110.
- [27] YAO S, HE Y L, LI Y S, et al. Effect of the membrane electrode assemble design on the performance of single chamber microbial fuel cells[J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 1947-1951.
- [28] MALAMIS S, KATSOU E, TAKOPOULOS K, et al. Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR-RO system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 38(1): 23-31.
- [29] THRASH J C, COATES J D. Review: Direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 3921-3931.
- [30] SUNEETHI S, JOSEPH K. ANAMMOX process start up and stabilization with an anaerobic seed in anaerobic membrane

- bioreactor (AnMBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 8860-8867.
- [31] 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.
- [32] RODRIGUES C G. Influence of the concentration, temperature and electric field intensity on the electron mobility in n-doped zinc sulphide[J]. *European Physical Journal B*, 2009, 72(3): 405-408.
- [33] FLESZAR B, POSZYŃSKA J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism[J]. *Electrochimica Acta*, 1985, 30(1): 31-42.
- [34] BEMAN J M, POPP B N, FRANCIS C A. Molecular and biogeochemical evidence for ammonia oxidation by marine *Crenarchaeota* in the Gulf of California[J]. *Isme Journal*, 2008, 2(4): 429-441.
- [35] YANG S, YANG F, FU Z, et al. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(8): 2369-2374.
- [36] LI Y, HE Y, OHANDJA D, et al. Simultaneous nitrification-denitrification achieved by an innovative internal-loop airlift MBR: Comparative study[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5867-5872.
- [37] TANG B, SONG H, BIN L, et al. Determination of the profile of DO and its mass transferring coefficient in a biofilm reactor packed with semi-suspended bio-carriers[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 54-62.
- [38] XIONG J, FU D, SINGH R P, et al. Structural characteristics and development of the cake layer in a dynamic membrane bioreactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 167: 88-96.
- [39] ROMERA-CASTILLO C, ÁLVAREZ-SALGADO X A, GALÍ M, et al. Combined effect of light exposure and microbial activity on distinct dissolved organic matter pools. A seasonal field study in an oligotrophic coastal system (Blanes Bay, NW Mediterranean)[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 148: 44-51.
- [40] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [41] BURKE M, AUGENSTEIN L. A comparison of the effects of ultraviolet and ionizing radiations on trypsin activity and on its constituent amino acids[J]. *Biochemical Journal*, 1969, 114(3): 535-545.
- [42] CORY R M, KAPLAN L A. Biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1347-1360.
- [43] SWEENEY J A, ASHER S A. Tryptophan UV resonance Raman excitation profiles[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1990, 94(12): 4784-4791.
- [44] OBA T, MAENO Y, NAGAO M, et al. Cellular redox state protects acetaldehyde-induced alteration in cardiomyocyte function by modifying Ca^{2+} release from sarcoplasmic reticulum[J]. *AJP Heart and Circulatory Physiology*, 2008, 294(1): 121-133.
- [45] ZHANG H L, FANG W, WANG Y P, et al. Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: Roles of extracellular polymeric substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11482-11489.
- [46] WANG R D, PENG Y Z, CHENG Z L, et al. Understanding the role of extracellular polymeric substances in an enhanced biological phosphorus removal granular sludge system[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 307-312.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Effect of electrode distance on pollutant removal by the spontaneous electric field MBR

YIN Xiafei^{1,2,3}, LI Xiufen^{1,2,3,*}, HUA Zhaozhe^{1,2,3}, REN Yueping^{1,2,3}

1. School of Environmental and Civil Engineering, Wuxi 214122, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 21412, China

3. Jiangsu Cooperative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

Abstract Membrane bioreactor (MBR) has been widely used in the field of sewage treatment. However, nitrogen and phosphorus were difficult to comply with the criterion of Integrated Wastewater Discharge Standard. In order to enhance the pollutant removal effect, MBR could be coupled with other novel sewage treatment technologies to further reduce the pollutant concentration in the effluent. The reactor was separated into anaerobic and aerobic tanks by baffles. A novel spontaneous electric field membrane bioreactor (SEF-MBR) was established to treat synthetic wastewater by using graphite felt as anode and prepared Cu-nanowires (Cu-NWs) conductive microfiltration membrane as cathode. The variation of the spontaneous electric field intensity under different electrode distances and the response of pollutant removal effect to the change of the spontaneous electric field intensity were studied. The results showed that when the electrode distances decreased from 4 cm to 2 cm, the electric field intensity increased by 41.7%, and the chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) concentrations in the effluent decreases by 31.3%, 24.2% and 37.5%, respectively. The influences of electrode distance on the sludge activity of SEF-MBR sludge were negligible, but both higher than that of the Control MBR. With the decrease of electrode distance, the H_2O_2 concentration in aerobic tank increased by 80.9%, which promoted the degradation of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and the uptake of orthophosphate by microorganisms, the TP content decreased accordingly. Three-dimensional excitation emission matrix (EEM) indicated that the characteristic peak fluorescence intensity of tryptophan in wastewater decreased by 5.3%. The contribution of membrane filtration to organic removal decreased with the increase of electric field intensity. The spontaneous electric field and membrane filtration were complementary and synergistic, which provided double guarantee for optimizing effluent quality. This technology can reduce the operating cost of MBR and enrich the theoretical achievements of MBR technology.

Keywords electrode distance; spontaneous electric field membrane bioreactor; electric field intensity; COD removal; nitrogen and phosphorus removal