

生物电化学系统强化厌氧消化的机理和底物效应

梁家伟, 周 宣, 蒋东云*, 颜家兴, 陈 哲, 康厚智, 刘志男
(桂林电子科技大学 生命与环境科学学院, 广西 桂林 541200)

摘 要: 研究了生物电化学系统(BES)强化厌氧消化的机理以及不同底物对强化效果的影响。实验结果表明, BES生产的沼气中甲烷浓度可以稳定提高, 同时可以避免产酸阶段挥发性脂肪酸积累造成的不稳定。当底物分别为葡萄糖和乙酸钠时, BES反应器中的甲烷浓度和甲烷产率均高于传统厌氧消化反应器。当底物为葡萄糖时, 单批次投料的平均甲烷浓度为 71.7%。当底物为乙酸钠时, 单批次投料的平均甲烷浓度最高可以达到 85.4%, 单日池容甲烷产率最高为 $1.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。通过对 BES 反应器中的微生物进行高通量测序分析, 发现可以通过还原 CO_2 来生成甲烷的古菌微生物群落的占比高达 82.2%, 体现出 BES 中还原 CO_2 的产甲烷菌占主导。实验结果表明, BES 对丙酸盐有明显的降解效果, 在 15 天内反应器中的丙酸盐浓度由 $1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 能避免底物的过度酸化。

关键词: 生物电化学系统; 厌氧消化; 沼气原位升级; 底物效应; 丙酸盐降解

中图分类号: S216.4; X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)06-0026-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023060026

Mechanism and Substrate Effect of Bioelectrochemical System Enhanced Anaerobic Digestion / LIANG Jiawei, ZHOU Dan, JIANG Dongyun*, YAN Jiaxing, CHEN Zhe, KANG Houzhi, LIU Zhinan / (School of Life and Environmental Science, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541200, China)

Abstract: In this paper, the mechanism of bioelectrochemical system (BES) enhanced anaerobic digestion and the effect of different substrates on the enhancement was studied. The experimental results showed that the concentration of methane in the biogas produced by BES could be increased stably, while the instability caused by the accumulation of volatile fatty acids in the acid production stage could be avoided. When the substrates were glucose and sodium acetate respectively, the methane concentrations and methane yields from BES reactor were both higher than those in the traditional anaerobic digestion reactor. When the substrate is glucose, the average methane concentration of a single batch is 71.7%. When the substrate is sodium acetate, the maximum average methane concentration in a single batch of feed can reach 85.4%, and the maximum methane yield in a single day tank is $1.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Through high-throughput sequencing analysis of microorganisms in the BES reactor, it was found that the proportion of archaea microbial community that can generate methane by reducing CO_2 was 82.2%, which reflected that the methanogens that can reduce CO_2 were dominant in the BES. The experimental results showed that BES had a clear degradation effect on propionate, and the propionate concentration in the reactor decreased from $1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ within 15 days, which could avoid excessive acidification of the substrate.

Key words: bioelectrochemical system; anaerobic digestion; in situ upgrading of biogas; substrate effect; propionate degradation

近年来,随着人类经济社会的快速发展,化石燃料被大量燃烧,土地被大规模利用,这些因素破坏了自然界中碳循环的平衡,造成了大气中 CO_2 浓度增加。大气中高浓度的 CO_2 会导致气候变暖,改变气候的敏感性,造成海水酸化等一系列的环境问题^[1-3]。我国近年来一直推行碳中和理念,通过节能减排和使用可再生能源来抵消已经或者将要排放的 CO_2 ,实现 CO_2 零排放的目标。厌氧消化技术是生物资源化利用的重要组成部分,厌氧消化产生的沼气是一种良好的可再生燃料,可以减少我们对化

收稿日期: 2022-12-31 修回日期: 2023-02-17

项目来源: 畜禽养殖废弃物厌氧共发酵反应器及其在线监测系统研发与示范(广西重点研发 桂科 AB18221104)

作者简介: 梁家伟(1998-),男,河北唐山人,硕士研究生,主要从事废物资源化研究等工作, E-mail: 996149975@qq.com

通信作者: 蒋东云, E-mail: jdongyun@guet.edu.cn

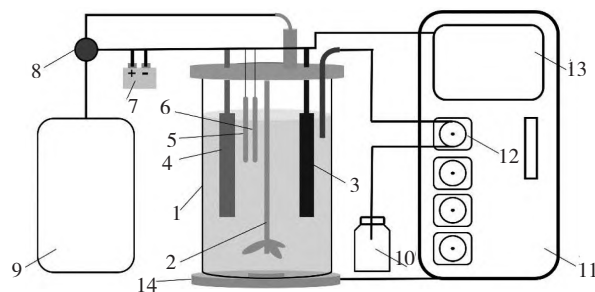
石燃料的依赖^[3],是实现碳中和的重要途径。传统的厌氧消化过程存在反应时间过长、运行不稳定、甲烷产量低等问题^[4-6],这些问题使传统厌氧消化过程所产生的沼气热值较低,不利于资源化的利用^[7]。生物电化学系统(Bioelectrochemical systems, BESs)是一种新兴的绿色环保技术,它以微生物作为催化剂,利用阳极和阴极的氧化还原反应来去除污染物,同时合成一些有价值的化合物^[8-11]。通过在厌氧消化反应器中施加微电场,将 BES 与厌氧消化过程相结合,可以达到强化厌氧消化过程的目的。大量的研究证明,将 BES 加入到传统的厌氧消化反应器中可以缩短厌氧消化的时间,提高沼气中的甲烷浓度和甲烷产量。Song^[12]等研究了在不同水力停留时间(HRT)下 BES 反应器的性能,发现在相同 HRT 条件下,BES 反应器中总挥发性固体(VS)的去除率和甲烷产率远高于传统厌氧消化反应器。Yan^[13]等将微生物电解池并入到厌氧消化反应器中,发现微生物电解池耦合的厌氧消化反应器(AD-MEC)中的化学需氧量(COD)去除率和甲烷产率相比对照组分别提高了 8.7% 和 44.3%。Bo^[14]等人将 BES 耦合到传统厌氧消化反应器中,与对照组相比甲烷产率提高了 2.3 倍,同时 COD 去除率也提高了 3 倍。Feng^[15]等人将生物电化学强化的上流式厌氧生物反应器(UABE)与常规的上流式厌氧生物反应器(UASB)进行对比,发现 UABE 的池容甲烷产率为 $2.08 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,甲烷产率为 $320 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ COD}$,均高于常规的 UASB 反应器。本研究将全混合厌氧反应器(CSTR)与 BES 相结合,设计了一种单室厌氧生物电化学反应器,通过批次投加葡萄糖和乙酸钠两种底物,研究了生物电化学系统强化厌氧消化的机理以及不同底物对强化效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用两个厌氧消化反应器进行对照实验,其中单室厌氧生物电化学反应器是由上海保兴生物有限公司生产的 BIOTECH-3BG 型离位灭菌玻璃发酵罐改造而成。传统厌氧消化反应器则为上海紫裕生物科技生产的 ZY 型 3 L 发酵罐。BES 反应器的主体是一个有效体积为 3 L 的圆柱形玻璃反应器,内置磁力搅拌装置、温度控制系统、pH 值探头、进进出料蠕动泵、电极等。电极材料是影响 BES 性能的关键因素^[16],本试验选择碳刷和泡沫镍作为阳极

和阴极的电极材料,碳刷具有高比表面积、高导电性等特点,利于微生物的附着。泡沫镍可以增强微生物的电子转移效率,提高微生物的附着量,BES 实验装置如图 1 所示。传统厌氧消化装置的主体同样为 3 L 的玻璃发酵罐,集成了控制单元,包括温度控制、搅拌转速控制、pH 值调节控制和蠕动泵等。



1. 玻璃发酵罐; 2. 磁力搅拌装置; 3. 阳极; 4. 阴极; 5. pH 值探头; 6. 温度探头; 7. 可调电源; 8. 气体流量计; 9. 集气袋; 10. 进料瓶; 11. 控制柜; 12. 进料蠕动泵; 13. 数据储存与显示; 14. 加热装置。

图 1 BES 反应器示意图

1.2 试验方法

本试验接种的厌氧污泥取自一个长期运行的中温(38℃)厌氧消化反应器,污泥的基本性质如下:pH 值为 7.93;总固体(TS)含量为 9.0%;总挥发性固体(VS)含量为 5.2%。将污泥进行预处理去除无机杂质后接种容量为 3 L 的 BES 反应器和传统厌氧消化反应器。反应条件如下:反应温度控制在 $37.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$,搅拌转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,BES 电极之间施加电压为 1.0 V。本实验中传统厌氧消化反应器使用葡萄糖作为底物进行批次投料。BES 反应器成功启动且稳定运行后,使用不同底物(葡萄糖和乙酸钠)进行批次投料实验。在每次投料后的一个产气周期内记录累积产气量、甲烷浓度、基质液中 VFA 浓度、pH 值和电流强度,以此来研究不同底物对 BES 厌氧消化过程的影响,并比较两种反应过程的产甲烷效率。实验发现,在传统厌氧消化反应器中投加乙酸钠会由于 H^+ 的缺乏,影响嗜乙酸产甲烷菌的代谢活动,造成乙酸根积累,导致厌氧消化停滞。反应器运行不稳定,产气效果也远低于理论值,因此对于传统厌氧消化反应器通常不采用乙酸钠作为主要底物。BES 反应器的电化学设定条件更有利于驯化出电活性产甲烷菌,能顺利利用乙酸钠产甲烷。

1.3 实验药品与仪器

表 1 和表 2 分别列出了本实验所使用的主要化

学试剂和实验仪器。

表 1 主要化学试剂

名称	化学式	级别	生产厂家
乙酸钠	CH ₃ COONa	分析纯 AR, 99%	西陇科学
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	分析纯 AR	西陇科学
超纯水	H ₂ O	小于 1 μS · cm ⁻¹	南京易普易达
乙酸	CH ₃ COOH	分析纯, 99.5%	西陇科学
高纯甲烷	CH ₄	99.99%	柳州弘润气体

表 2 主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	ATY124	岛津企业管理(中国)有限公司
微小质量流量计	FS4001	矽翔微电机系统有限公司
离心机	TDL-5A	上海菲恰尔分析仪有限公司
pH 计	pH 5022	德国 Supmea
可调压数控稳压电源	DP30V5A	优信电子

1.4 检测方法

沼气中的 CH₄ 采用岛津 GC-17A 气相色谱进行定量分析, 使用 PEG-20M 色谱柱和 FID 检测器, 载气为氮气。进样口、柱温和检测器的温度分别为 120 ℃、60 ℃ 和 200 ℃。基质液中的挥发性脂肪酸 (VFA) 采用珀金埃尔默 Clarus 590 GC 气相色谱进行定量分析, 使用 FFAP 气相色谱柱和 FID 检测器, 载气为氮气。进样口温度为 135 ℃, 柱温使用三段式程序升温, 初始温度为 95 ℃ 保持 2 min, 然后以每分钟 10 ℃ 的速率升温至 140 ℃, 最后以每分钟 40 ℃ 的速率升温至 200 ℃ 并保持 3 min, 检测器温度为 230 ℃。采用高通量测序分析反应器内的古菌群落, 高通量测序由生工生物工程(上海)股份有限公司完成, 宏基因组测序类群为古菌, 扩增区域为 V3-V4, 使用巢式 PCR 进行扩增, 第一轮引物为 340F (CCCTAYGGGGYGCASCAG) 和 1000R (GGC-CATGCACYWCYTCTC), 第二轮引物为 349F (GYG-CASCAGKCGMGAAW) 和 806R (GGACTACVSGGG-TATCTAAT)。

2 结果与讨论

2.1 电场环境对厌氧消化产甲烷的强化作用

根据厌氧消化产甲烷的机理可知, 有机碳源通过水解酸化后最终生成乙酸, 随后嗜乙酸产甲烷菌可以将其分解为 CH₄ 和 CO₂, 同时氢营养型产甲烷菌可以利用 H₂ 或 H⁺ 将 CO₂ 还原为 CH₄, 具体反应

方程式见表 3, 因此通常沼气组成中甲烷比二氧化碳的含量略高, 含 50% ~ 60% 的 CH₄ 和 40% ~ 50% 的 CO₂^[17]。生物电化学系统 (BES) 对厌氧消化过程的强化作用主要体现在 3 个方面: 1) 在电场环境下可以驯化出电活性的产甲烷菌, 这些产甲烷菌主要为氢营养型产甲烷菌^[18], 同时一些利用乙酸产甲烷的菌种也可以被电场环境激活, 使其可以通过还原 CO₂ 的途径来产甲烷^[19], 这样就扩大了还原 CO₂ 产甲烷的比例, 提高了甲烷浓度。2) 附着在阴极上的电活性产甲烷菌可以直接从阴极上获得电子将 CO₂ 还原为甲烷^[20], 这种方式被称为直接电子转移方式 (DET)。同时基质液中的 H⁺ 可以在阴极获得电子生成 H₂, 此时氢营养型产甲烷菌可以利用氢气通过种间氢转移途径产甲烷 (IHT)^[21-22]。此外, 附着在阴极表面的电活性产乙酸菌可以从电极表面接受电子, 利用碳酸盐合成乙酸盐, 然后被嗜乙酸产甲烷菌利用生成甲烷^[23]。这 3 种方式的具体反应方程式见表 3。一些研究中表明^[24-26], 电活性产甲烷菌与其它电活性细菌之间可以通过导电菌丝或细胞色素等进行电子传递, 这种方式被称作种间直接电子转移方式 (DIET)。因此在电场环境下, 电活性产甲烷菌可以通过上述多种电子转移途径来还原 CO₂ 产甲烷, 降低了反应难度, 提高了 CO₂ 的还原效率和 CH₄ 产量^[27]。3) 在传统厌氧消化过程中, 由于丙酸转化为乙酸的过程所需能量较高 (ΔG⁰ > 0), 不能自发进行, 因此丙酸的降解被认为是厌氧消化过程的限速步骤^[28], 同时丙酸的累积会抑制产甲烷菌的活性, 使产气效率降低, 过高的丙酸会导致系统酸败, 厌氧消化过程终止^[29]。然而, 一些研究证明^[30-31], 在 BES 强化的厌氧消化反应器中, 丙酸可以在电场环境下顺利降解, 这说明 BES 反应器在及时代谢 VFAs 方面具有显著优势, 因此能提高厌氧消化过程的稳定性, 避免由于 VFAs 的积累而造成反应器中微生物系统的崩溃。

2.2 BES 中不同底物对 pH 值和甲烷浓度的影响

pH 值是显示 BES 反应器运行状态的重要参数之一, 结合甲烷浓度的变化, 可以分析出 BES 在不同产气阶段的反应机理。通过投加葡萄糖和乙酸钠两种底物各两个批次来观察 BES 反应器 pH 值和甲烷浓度的变化, 具体变化曲线见图 2 和图 3。由图 2 可知, 当投加的底物为葡萄糖时, 反应器内的 pH 值存在先下降后升高的过程, 这是因为在电场环境下, 葡萄糖在电活性发酵菌的作用下快速水解酸化, 在短时间内分解为乙酸、丙酸等挥发性脂肪酸^[32], 使

表3 BES 与传统厌氧消化过程的产甲烷机理和效能

反应器类型	产甲烷机理	反应方程式	甲烷浓度	甲烷产率
			%	($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)
传统厌氧消化反应器	分解乙酸产甲烷	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	56.8	0.35
	利用 H_2 产甲烷	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
BES 反应器	通过直接电子转移方式产甲烷	$\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = -0.24\text{V vs. SHE}$	85.4	1.24
	通过种间氢转移途径产甲烷	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, $E^0 = -0.41\text{V vs. SHE}$ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
	通过种间乙酸转移途径产甲烷	$2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ $E^0 = -0.24\text{V vs. SHE}$		

pH 值快速下降。在微生物的作用下,葡萄糖产生的挥发性脂肪酸最终被分解为乙酸,最后被嗜乙酸产甲烷菌分解成 CH_4 和 CO_2 ,因此在投料约 9 h 之后,基质液的 pH 值不断升高。然而,投加乙酸钠则呈现出不同的变化规律。由于乙酸钠是一种强碱弱酸盐,水溶液呈弱碱性,因此当投加底物为乙酸钠时,基质液的 pH 值不存在下降的过程,而是随着 CH_3COO^- 和 H^+ 的不断消耗而快速升高,最高为 8.71。在投料后期,两种底物条件下 BES 基质液的 pH 值均呈现出一种平稳上升的趋势,这是由于基质液中的 CH_3COO^- 消耗完毕,此时 BES 反应器处于还原 CO_2 生成 CH_4 的阶段,每还原 1 mol CO_2 会消耗 8 mol H^+ ,因此基质液的 pH 值会显著地逐渐升高。

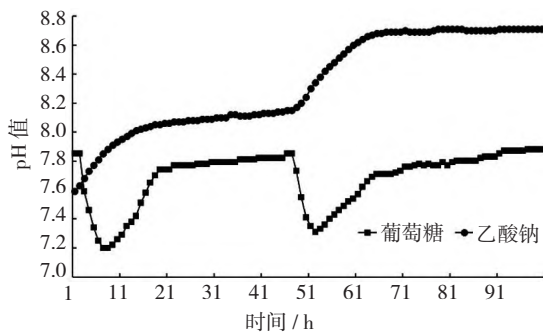


图2 不同底物下 BES 的 pH 值变化

图3 显示了投加底物为葡萄糖和乙酸钠时 BES 甲烷浓度随时间的变化。当投加的底物为葡萄糖时,在投料初期葡萄糖水解酸化会产生大量的二氧化碳,此时 BES 产气中的甲烷浓度较低,为 58% 左右。在 pH 值上升阶段,嗜乙酸产甲烷菌通过分解乙酸产生 1:1 的 CH_4 和 CO_2 ,同时生成的 CO_2 也会被嗜氢产甲烷菌还原为 CH_4 。随着乙酸不断被消耗,通过还原 CO_2 生成 CH_4 的比重逐渐增大,因此 CH_4 浓度会逐渐升高,最高可以达到 79.4%。当投

加底物为乙酸钠时,在投料初期乙酸钠主要是通过 CH_3COO^- 被嗜乙酸产甲烷菌利用生成甲烷,此时的甲烷浓度为 68% 左右。在投料后期,由于底物中缺少 H^+ ,因此随着乙酸根离子不断被产甲烷菌利用,基质液中可得的 H^+ 也不断消耗, pH 值快速增加,由图4所示的不同 pH 值下 CO_2 溶解-电离平衡可知^[3],随着 pH 值在 7~8.35 范围内不断上升,越来越多游离的 CO_2 以 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 的形式溶解在基质液中,减少了反应器顶空气体中的 CO_2 含量,使更多的 CO_2 还原为 CH_4 ,因此产气中的 CH_4 浓度不断升高,最高达到 85.4%。实验结果表明,采用乙酸钠作为 BES 的底物时,甲烷浓度要高于以葡萄糖作为底物时的甲烷浓度。这说明在 BES 中应用不同的底物可以调控 H^+ 的浓度,进而影响嗜乙酸产甲烷作用和嗜氢产甲烷作用的相对优势。

2.3 BES 中不同底物对甲烷产率的影响

实验中,甲烷浓度和池容甲烷产率是衡量 BES 产甲烷性能的重要标准。图5 显示了 BES 在不同底物条件下 10 个投料批次中的甲烷浓度变化规律,并和传统厌氧消化反应器的数据进行了对比。由图5 可以看出,在底物为葡萄糖或乙酸钠时 BES 批次产气的甲烷浓度均随着投料批次而提高,这反映出

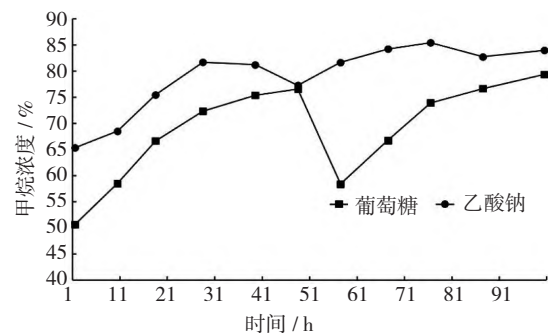


图3 不同底物下 BES 的甲烷浓度变化

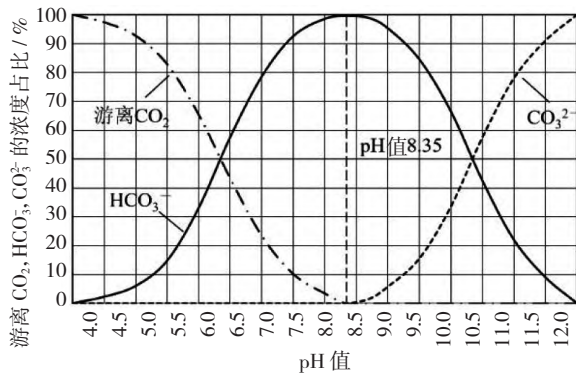


图4 CO_2 溶解电离物质在不同 pH 值下的占比

电话性产甲烷菌的富集过程。乙酸钠作为底物时,批次投料的甲烷浓度均高于葡萄糖为底物时的甲烷浓度,平均为 78.5%,在第 8 个投料批次中达到最高为 85.4%。葡萄糖作为底物时批次投料的甲烷浓度平均为 63.5%,在第 4 投料批次中,由于运行环境波动(实验楼停电),导致厌氧消化过程受影响,甲烷浓度有所下降。随后批次中厌氧微生物逐渐恢复,甲烷浓度在第 9 个投料批次中达到最高为 71.7%,同时两种底物条件 BES 的甲烷浓度均高于传统厌氧消化反应器的甲烷浓度。

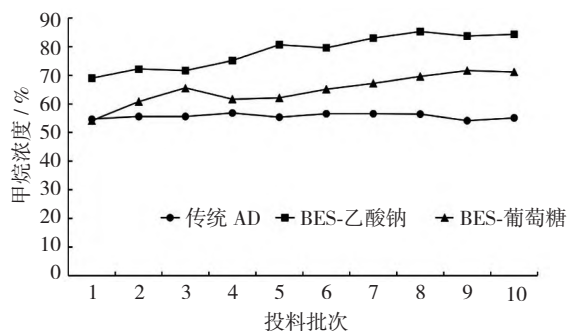


图5 批次投料的平均甲烷浓度变化

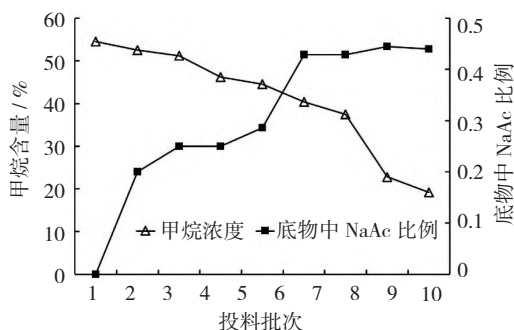


图6 传统厌氧消化反应器中乙酸钠的投加量与甲烷浓度的变化

在传统厌氧消化反应器中,通过投加不同配比

的葡萄糖和乙酸钠研究了乙酸钠对传统厌氧消化反应器的影响,实验证明随着投加底物中乙酸钠的比例不断增多,反应器的产气效率逐渐下降,沼气中的甲烷浓度逐渐降低,由图 6 可知当底物中乙酸钠的比例为 44% 时,沼气中的甲烷浓度下降至 19.2%,厌氧消化陷入停滞状态。

图 7 显示了每个投料批次中的平均池容产甲烷率的变化,并与相同体积的传统厌氧消化反应器进行了对比。当乙酸钠作为底物时单批次平均池容甲烷产率最高可以达到 $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$,葡萄糖作为底物时最高则为 $0.69 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$,均高于传统厌氧消化反应器的平均池容甲烷产率。这说明了在电场环境的作用下,不仅提高了有机碳源分解产甲烷的效率,同时也为电话性产甲烷菌还原无机碳源产甲烷提供了 IHT、DIET 等途径,降低了反应难度,因此增加了甲烷的产率。

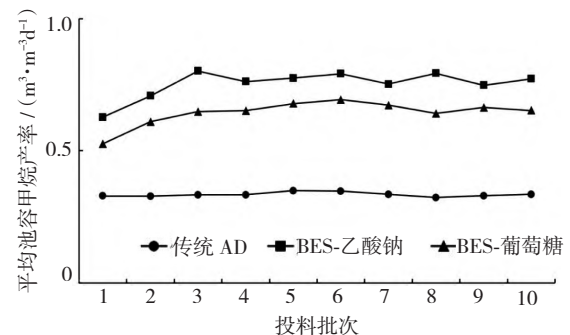


图7 批次投料的平均池容甲烷产率变化

图 8 为 BES 在 3 个投料周期中池容甲烷产率随时间的变化,由图可知两种底物条件下 BES 的池容甲烷产率在投料周期内都随反应时间而逐渐降低,底物为葡萄糖和乙酸钠的最高池容甲烷产率分别为 $0.96 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 和 $1.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ 。从整体上看,乙酸钠作为底物时的池容甲烷产率最高,这也同样表明了前述的“底物效应”,即应用不同的底物可以影响嗜乙酸产甲烷作用和嗜氢产甲烷作用的相

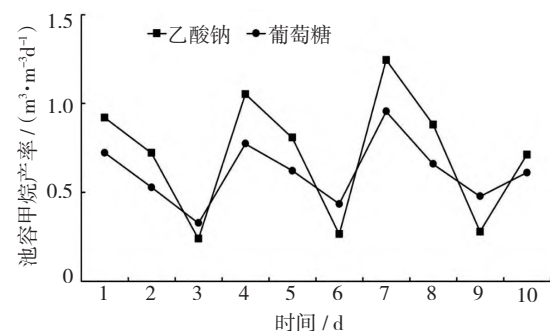


图8 不同底物下 BES 池容甲烷产率随时间的变化

对优势。但值得注意的是,在每个投料周期的末期,底物为葡萄糖时则表现出更高的池容甲烷产率,这说明葡萄糖作为底物时 BES 在反应后期有较强的产甲烷能力,而乙酸钠作为底物时 BES 在反应后期的产甲烷能力较弱,这可能是因为葡萄糖为底物时 BES 反应器经历了完整的厌氧消化过程,增强了互养细菌的生长繁殖,提高了微生物的多样性。

2.4 BES 对丙酸的降解

丙酸是厌氧消化过程中的中间产物之一,然而在传统的厌氧消化过程中丙酸通常难以降解,这是因为丙酸转化为乙酸的过程所需能量较高,通常需要细菌和古菌之间的共营养相互作用才能使整个反应在热力学上可行^[64]。由于这种微妙的平衡,当厌氧消化过程失衡或者有机负荷较高时,丙酸盐往往会在基质液中积累,并且基质液中的丙酸盐在很长一段时间内都保持较高的浓度。有研究证明当丙酸盐浓度高于 $310 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产甲烷菌的活性会被抑制,产气速率下降^[65],当丙酸盐过量积累时,反应器会终止消化过程,造成系统崩溃。传统厌氧消化反应器中乙酸和丙酸的含量如表 4 所示。

表 4 传统厌氧消化反应器运行时乙酸及丙酸含量监测

样品编号	运行情况	原因	乙酸含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	丙酸含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	正常	—	23.9	6.8
2	不稳定	VFAs 积累	1565.6	2342.2

注: 采样时间均为序批式投料前取样

在本实验中,观察到了 BES 反应器对高浓度丙酸盐的降解的过程,图 9 显示了 BES 反应器中丙酸

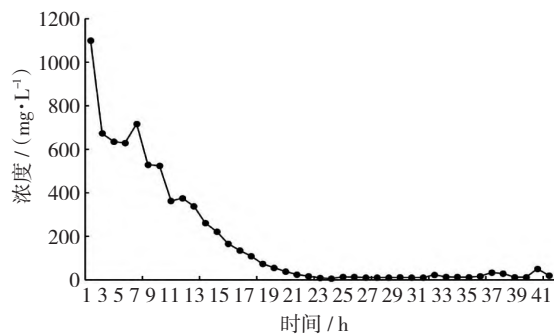


图 9 BES 中丙酸的含量变化

含量随时间的变化曲线。在反应初期,由于微生物的凋亡导致基质液中的丙酸盐含量升高,最高为 $1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在第 1 天内观察到丙酸盐的快速降解,浓度下降至 $672 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在之后的 15 天内,反应器中的丙酸含量逐步降低,最后稳定在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,这说明 BES 反应器可以在较高浓度的丙酸盐条件下正常运行,并可以快速地降解基质液中的丙酸

盐,使其恢复至正常浓度,这意味着 BES 反应器可以克服高浓度丙酸盐对厌氧消化过程的抑制,提高厌氧消化过程的稳定性。

2.5 BES 中的微生物分析

与传统厌氧消化反应器相比,BES 反应器中古菌群落的相对丰度在属水平上存在较大差异。图 10 显示了两种反应器中古菌群落的相对丰度,其中传统 AD 系 BES 的接种物。由图 10 可知在两种反应器中的古菌主要由甲烷丝菌属 (*Methanotrixz*)、甲烷袋状菌属 (*Methanoculleus*)、甲烷螺菌属 (*Methanospirillum*)、甲烷八叠球菌属 (*Methanosarcina*)、甲烷杆菌属 (*Methanobacterium*) 和马赛球菌属 (*Methanomassiliicoccus*) 组成。在传统的厌氧消化反应器中 *Methanotrixz* 的相对丰度最高为 30%,其次为 *Methanospirillum* 和 *Methanoculleus* 以及 *Methanomassiliicoccus*,相对丰度分别为 20.9%、11.4% 和 1.9%。在 BES 反应器中,*Methanoculleus* 的相对丰度最大为 50.1%,其次分别为 *Methanotrixz*、*Methanomassiliicoccus*、*Methanosarcina*、*Methanospirillum* 和 *Methanobacterium*,相对丰度分别为 19.3%、7.4%、7.3%、3.3% 和 2.2%。其中 *Methanobacterium* 为氢营养型产甲烷菌^[66],只能利用 H_2 和 CO_2 来产甲烷,*Methanoculleus* 同样属于氢营养型产甲烷菌,同时它也可以与同营养的乙酸氧化细菌协同作用,通过嗜氢途径生成甲烷^[67]。由此可知在 BES 中 *Methanobacterium* 和 *Methanoculleus* 可以通过种间氢转移途径来还原 CO_2 生成甲烷,同时 *Methanoculleus* 还可以与乙酸氧化细菌之间通过种间直接电子转移的方式来还原 CO_2 生成甲烷。*Methanospirillum*^[68] 既可以利用 H_2 和 CO_2 产甲烷也可以利用甲酸盐产甲烷。*Methanomassiliicoccus* 属于甲基型产甲烷菌,可以通过 H_2 还原甲醇来产生甲烷^[69]。*Methanotrixz* 为嗜乙酸产甲烷菌,根据 Liu^[69] 等人的研究,在电场环境下,*Methanotrixz* 可以直接从电极上得到电子还原 CO_2 来生成甲烷。*Methanosarcina* 既可以利用乙酸也可

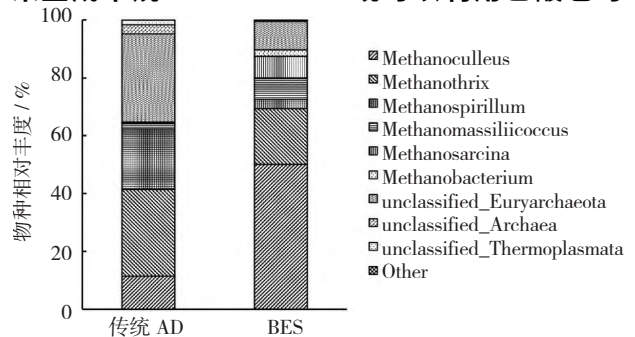


图 10 传统 AD 和 BES 中古菌在属水平上的相对丰度

以利用 H_2 和 CO_2 来生成甲烷^[4]。

综上所述,在 BES 反应器中,可以通过还原 CO_2 来生成甲烷的古菌微生物群落的占比高达 82.2%,从微生物群落发展层面证实了 BES 对产甲烷菌的电活性驯化能力,从而实现了厌氧消化过程的强化作用。

3 结论

(1) 在 BES 反应器中,由于电场对微生物的驯化作用,使得可以通过还原 CO_2 来生成甲烷的古菌微生物群落占比达到了 82.2%。其中 *Methanoculleus* 为优势菌种,相对丰度达到了 50.1%。因此提高了对 CO_2 的还原能力,强化了厌氧消化过程,提升了甲烷浓度。

(2) 在本实验中,通过投加葡萄糖和乙酸钠两种底物研究了 BES 反应器的产甲烷效果,结果表明投加底物为乙酸钠时的产甲烷效果更优,批次投料的甲烷浓度最高可以达到 85.4%,批次投料的平均池容产甲烷率最高为 $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,单批次的最高池容产甲烷率为 $1.24 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。投加底物为葡萄糖时甲烷浓度最高为 71.7%,批次投料的平均池容产甲烷率最高为 $0.69 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,单批次的最高池容产甲烷率为 $0.96 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$,均高于传统厌氧消化反应器。

(3) 实验表明 BES 对丙酸有明确的电催化降解作用,在 15 天内反应器中的丙酸浓度由 $1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 BES 反应器在高浓度丙酸盐环境可以稳定运行,并且可以对基质液中的丙酸盐进行有效的降解,避免了由于丙酸盐积累对厌氧消化过程的抑制,提高了厌氧消化过程的稳定性。

参考文献:

- [1] SHAFFER G, HUBER M, RONDANELLI R, et al. Deep time evidence for climate sensitivity increase with warming [J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(12): 6538–6545.
- [2] DONEY S C, FABRY V J, FEELY R A, et al. Ocean acidification: the other CO_2 problem [J]. Annual review of marine science, 2009, 1: 169–192.
- [3] BUDZIANOWSKI W M, POSTAWA K. Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configurations and operating pressures [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 68: 852–868.
- [4] 赵立军,滕登用,刘金玲,等. 废水厌氧生物处理技术综述与研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001(05): 58–66.
- [5] 曹秀芹,陈爱宁,甘一萍,等. 污泥厌氧消化技术的研究与进展 [J]. 环境工程, 2008, 26(S1): 215–219 + 223.
- [6] 蒋柱武,方 骁,张亚雷,等. 生活污水厌氧处理研究进展 [J]. 同济大学学报, 2005, 33(4): 489–493.
- [7] ARYAL N, KVIST T, AMMAM F, et al. An overview of microbial biogas enrichment [J]. Bioresource technology, 2018, 264: 359–369.
- [8] RABAEY K, ROZENDAL R A. Microbial electrosynthesis—revisiting the electrical route for microbial production [J]. Nature reviews microbiology, 2010, 8(10): 706–716.
- [9] GEPPERT F, LIU D, VAN EERTEN-JANSEN M, et al. Bioelectrochemical power-to-gas: state of the art and future perspectives [J]. Trends in biotechnology, 2016, 34(11): 879–894.
- [10] CHENG S, MAO Z, SUN Y, et al. A novel electrochemical oxidation-methanogenesis system for simultaneously degrading antibiotics and reducing CO_2 to CH_4 with low energy costs [J]. Science of The Total Environment, 2021, 750: 141732.
- [11] 蒋 永,苏 敏,张 尧,等. 生物电化学系统还原二氧化碳同时合成甲烷和乙酸 [J]. 应用与环境生物学报, 2013, 19(05): 833–837.
- [12] YOUNG CHAE SONG, QING FENG, YONGTAE AHN. Performance of the Bio-electrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge at Different Hydraulic Retention Times [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(1): 352–359.
- [13] YAN GAO, DEZHI SUN, YAN DANG, et al. Enhancing biomethanogenic treatment of fresh incineration leachate using single chambered microbial electrolysis cells [J]. Bioresource Technology, 2017, 231: 129–137.
- [14] BO T, ZHU X, ZHANG L, 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.
- [15] QING FENG, YOUNG CHAE SONG, KYUSEON YOO, et al. Bioelectrochemical enhancement of direct interspecies electron transfer in upflow anaerobic reactor with effluent recirculation for acidic distillery wastewater [J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 171–180.
- [16] KADIER A, KALIL M S, ABDESHAHIAN P, et al. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals [J]. Renewable and Sus-

- tainable Energy Reviews, 2016, 61: 501 – 525.
- [7] AWE O W, ZHAO Y, NZIHOU A, et al. A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies [J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 8(2): 267 – 283.
 - [8] 郭泽冲. 厌氧产甲烷强化方法及其对厌氧微生物群落的影响机制 [J]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
 - [9] LIU C, SUN D, ZHAO Z, et al. Methanotrix enhances biogas upgrading in microbial electrolysis cell via direct electron transfer [J]. Bioresource technology, 2019, 291: 121877.
 - [20] CHENG S, XING D, CALL D F, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis [J]. Environmental science & technology, 2009, 43(10): 3953 – 3958.
 - [21] VAN EERTEN-JANSEN M C, JANSEN N C, PLUGGE C M, et al. Analysis of the mechanisms of bioelectrochemical methane production by mixed cultures [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(5): 963 – 970.
 - [22] VILLANO M, AULENTA F, CIUCCI C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture [J]. Bioresource technology, 2010, 101(9): 3085 – 3090.
 - [23] JOURDIN L, FREGUIA S, DONOSE B C, et al. A novel carbon nanotube modified scaffold as an efficient biocathode material for improved microbial electrosynthesis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32): 13093 – 102.
 - [24] 黄玲艳, 刘 星, 周顺桂. 微生物直接种间电子传递: 机制及应用 [J]. 土壤学报, 2018, 55(06): 1313 – 1324.
 - [25] 赵智强. 厌氧甲烷化中互养微生物种间直接电子传递的构建与强化 [J]. 大连: 大连理工大学, 2017.
 - [26] ROTARU A E, SHRESTHA P M, LIU F, et al. A new model for electron flow during anaerobic digestion: direct interspecies electron transfer to Methanosaeta for the reduction of carbon dioxide to methane [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 408 – 415.
 - [27] 颜家兴. 单室生物电化学系统的设计和沼气升级研究 [J]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2022.
 - [28] MCCARTY P L, SMITH D P. Anaerobic wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20(12): 1200 – 1206.
 - [29] NIELSEN H B, UELLENDAHL H, AHRING B K. Regulation and optimization of the biogas process: propionate as a key parameter [J]. Biomass and bioenergy, 2007, 31(11 – 12): 820 – 830.
 - [30] ZHI Z, PAN Y, LU X, et al. Bioelectrochemical regulation accelerates biomethane production from waste activated sludge: Focusing on operational performance and microbial community [J]. Science of The Total Environment, 2022, 814: 152736.
 - [31] ALONSO R M, ESCAPA A, SOTRES A, et al. Integrating microbial electrochemical technologies with anaerobic digestion to accelerate propionate degradation [J]. Fuel, 2020, 267: 117158.
 - [32] LI Y, CHEN Y, WU J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review [J]. Applied energy, 2019, 240: 120 – 137.
 - [33] VERBEECK K, DE VRIEZE J, BIESEMANS M, et al. Membrane electrolysis-assisted CO₂ and H₂S extraction as innovative pretreatment method for biological biogas upgrading [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1479 – 1486.
 - [34] MCINERNEY M J, SIEBER J R, GUNSALUS R P. Syntrophy in anaerobic global carbon cycles [J]. Current opinion in biotechnology, 2009, 20(6): 623 – 632.
 - [35] 任南琪, 陈晓蕾, 李建政. 厌氧生物处理丙酸产生和积累的原因及控制对策 [J]. 中国科学: B 辑, 2002, 32(1): 83 – 89.
 - [36] SCHIRMACK J, MANGELSDORF K, GANZERT L, et al. Methanobacterium movilense sp. nov., a hydrogenotrophic, secondary-alcohol-utilizing methanogen from the anoxic sediment of a subsurface lake [J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2014, 64(Pt_2): 522 – 527.
 - [37] XU R Z, FANG S, ZHANG L, et al. Distribution patterns of functional microbial community in anaerobic digesters under different operational circumstances: A review [J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125823.
 - [38] IINO T, MORI K, SUZUKI K I. Methanospirillum lacunae sp. nov., a methane-producing archaeon isolated from a puddly soil, and emended descriptions of the genus Methanospirillum and Methanospirillum hungatei [J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2010, 60(11): 2563 – 2566.
 - [39] LANG, KRISTINA, SCHULDES, et al. New Mode of Energy Metabolism in the Seventh Order of Methanogens as Revealed by Comparative Genome Analysis of " Candidatus Methanoplasma termitum" [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2015, 81(4): 1338 – 1352.
 - [40] LYIMO T J, POL A, CAMP H, et al. Methanosarcina semesiae sp. nov., a dimethylsulfide-utilizing methanogen from mangrove sediment [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2000(1): 50: 171 – 178.