



移动扫码阅读

甄广印, 华东师范大学生态与环境学院, 紫江青年学者, 教授, 博士生导师, 有机固废生物转化与碳减排研究室负责人。曾入选全球前 2% 顶尖科学家 (World's Top 2% Scientists 2020/2022)、全球顶尖前 10 万科学家 (2021-全球学者库)、上海高校特聘教授 (东方学者)、福建省闽江学者讲座教授、上海市浦江人才计划 (A 类)、上海市优秀博士学位论文、日本学术振兴会 (JSPS) 外国人特别研究员奖励等。在国内外知名能源与环境类期刊发表论文 134 篇, 其中在 *Progress in Energy and Combustion Science*, *Water Research* 等发表 SCI 论文 106 篇, 包括热点 2 篇、ESI 11 篇。著英文专著 1 部、中文专著 3 部、参编学术专著 6 部。主持国家自然科学基金、上海市“科技创新行动计划”及企事业单位等项目 10 余项。获上海市青年五四奖章 (个人)、上海市自然科学奖三等奖 (排名 1)、华东师范大学青年科学技术奖、华夏建设科学技术奖三等奖及华东师范大学研究生教育卓越育人奖、创新创业优秀指导教师奖等。兼任《环境科学领域高质量科技期刊》评价专家、*Frontiers of Environmental Science & Engineering* (FESE) 青年编委、*Results in Engineering* (RINENG) 青年编委、《工业水处理》青年编委、《能源环境保护》青年编委、IWA 中国青年委员会委员、日本水环境学会国际会员等。

支忠祥, 韩宇乐, 陆雪琴, 等. 间歇通电和电极反转对 MEC-CSTR 反应器污泥餐厨垃圾协同厌氧消化的影响[J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 121-128.

ZHI Zhongxiang, HAN Yule, LU Xueqin, et al. Effects of intermittent power-on and electrode inversion on anaerobic co-digestion of sludge and food waste in MEC-CSTR system[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(5): 121-128.

## 间歇通电和电极反转对 MEC-CSTR 反应器污泥餐厨垃圾协同厌氧消化的影响

支忠祥<sup>1</sup>, 韩宇乐<sup>1</sup>, 陆雪琴<sup>1, 2</sup>, 孙雨薇<sup>1</sup>, 甄广印<sup>1, 3, 4, 5, \*</sup>

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241; 2. 崇明生态研究院, 上海 200062; 3. 上海有机固废生物转化工程技术研究中心, 上海 200241; 4. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092; 5. 自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心, 上海 200062)

**摘要:** 城镇化快速发展导致大量污水污泥 (Sewage Sludge, SS) 和餐厨垃圾 (Food Waste, FW) 等有机固废的排放和产生。将微生物电解池 (Microbial Electrolysis Cell, MEC) 引入到厌氧消化 (Anaerobic Digestion, AD) 过程可实现其高效的甲烷转化。本研究探究了间歇通电和电极反转对 MEC-连续搅拌式反应器 (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) 的影响。结果表明, 在 1.2 V 的外加电压和 15 d 的污泥停留时间 (Sludge Retention Time, SRT) 的条件下, MEC-CSTR 运行良好, 甲烷产率达到  $(741.9 \pm 99.2) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。短暂断电 (2 d) 未对系统各项性能造成不良影响, 而过长断电 (7 d) 则会降低反应器的有机物水解效果和甲烷产量; 同时, 连续电极反转会引起甲烷产量  $((541.7 \pm 32.0) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d})$  的下降; 然而, 无论间歇通电亦或电极反转均未对消化液的理化性质和系统稳定性造成不良影响。本研究可为 MEC 系统提升 SS 和 FW 协同厌氧能源化工程的优化实施提供新的解决思路。

**关键词:** 污水污泥; 餐厨垃圾; 微生物电解池; 间歇通电; 电极反换

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)05-0121-08

收稿日期: 2023-09-11

DOI: 10.20078/j.eep.20231010

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”国际合作项目 (21230714000); 上海高校特聘教授 (东方学者) 计划项目 (TP2017041); 上海有机固废生物转化工程技术研究中心开放课题 (19DZ2254400)

作者简介: 支忠祥 (1993—), 男, 山东菏泽人, 工程师, 主要研究方向为有机固废生物转化。E-mail: zhizhongxiang11@163.com

通讯作者: 甄广印 (1984—), 男, 河南原阳人, 教授, 主要研究方向为有机固废生物转化。E-mail: zhenguangyin@163.com

## Effects of intermittent power-on and electrode inversion on anaerobic co-digestion of sludge and food waste in MEC-CSTR system

ZHI Zhongxiang<sup>1</sup>, HAN Yule<sup>1</sup>, LU Xueqin<sup>1, 2</sup>, SUN Yuwei<sup>1</sup>, ZHEN Guangyin<sup>1, 3, 4, 5, \*</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Urbanization Ecological Processes and Ecological Restoration, College of Ecology and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. Chongming Ecological Research Institute, Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Organic Solid

Waste Bioconversion Engineering Technology Research Center, Shanghai 200241, China;

4. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China;

5. Technology Innovation Center for Land Spatial Eco-restoration in Metropolitan Area,

Ministry of Natural Resources, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The rapid urbanization has led to the discharge and generation of large amounts of organic solid waste, such as sewage sludge (SS) and food waste (FW). The introduction of a microbial electrolysis cell (MEC) into the anaerobic digestion (AD) process can realize efficient methane conversion. In this study, the effects of intermittent power-on and electrode inversion on the MEC-Continuous stirred tank reactor (CSTR) were investigated. The results showed that the MEC-CSTR operated well under an applied voltage of 1.2 V and sludge retention time (SRT) of 15 d, with a methane yield of  $(741.9 \pm 99.2)$  mL/L-reactor/d. A short power outage period (2 d) did not adversely affect the performance of the system, whereas power outage of 7 d decreased the organic hydrolysis effect and methane yield of the reactor. Furthermore, successive electrode switching induced a decrease in the methane yield  $((541.7 \pm 32.0)$  mL/L-reactor/d). However, neither the power outage nor the electrode inversion caused a significant effect on the physical and chemical properties of the digestate or the hydrolysis of organic matter. This study can provide a new solution for MEC system to enhance the optimal implementation of SS and FW scale disposal and anaerobic energization project.

**Keywords:** Sewage sludge; Food waste; Microbial electrolytic cell; Power outage; Electrode inversion

## 0 引 言

随着中国城市化进程的发展,城市人口逐渐增多,能源需求也逐步提高<sup>[1]</sup>。然而,过高的能量需求和有限的化石燃料储备促使研究者探索更多的替代能源,尤其是可再生能源。根据国际能源署最新的报告,在 2040 年,全世界使用的能量中,有 60%为可再生能源<sup>[2]</sup>。由于易获取和可再生的特性,固体废物处理是回收能源的一种可持续解决方案。据报道,中国的餐厨垃圾(Food Waste, FW)产量在 2020 年达到了 1.3 亿吨,并且随着城市化和工业化进程的推进,这一数字将会持续增加<sup>[3]</sup>。污水污泥(Sewage Sludge, SS)是污水生物处理过程中产生的副产物,据《中国统计年鉴-2021》统计,2021 年我国污水处理量为 862.1 亿吨,化学需氧量(COD)为 1 955.2 万吨,SS 产量为 4 592.1 万吨。SS 和 FW 中含有大量、微生物(包括病原体)、无机和有机有毒污染物(持久性有机污染物等)、重金属污染物等有害物质<sup>[4-5]</sup>,同时

亦含有丰富的 C、N、P 等高值/营养元素,未稳定化安全化处理处置不仅会造成严重的环境污染,也会形成巨大的资源浪费。厌氧消化(Anaerobic Digestion, AD)作为一种常见的污泥处理技术,不仅可以实现废物的减量化和稳定化,而且可以生成一定的生物质能来缓解能源危机,同时也可以回收 C、N、P 等高值/营养元素。然而,传统的厌氧消化也存在着许多不足之处,如厌氧微生物生长缓慢、厌氧消化过程不稳定、沼气产量低<sup>[6]</sup>,使得处理效果不佳。

微生物电解池(Microbial Electrolysis Cell, MEC)是由微生物燃料电池改造而成的一种清洁或可再生能源(即甲烷或氢气)生产技术<sup>[7]</sup>,该技术已经被应用到厌氧消化(MEC-AD)过程中,以提高沼气产量<sup>[7]</sup>。在 AD 过程中,固定的外加电压通过电流回路进行电化学控制,可以作为氧化还原反应的电子源或回收处<sup>[8]</sup>。混合培养的适应性微生物可以通过电调控或刺激来选择,这不仅可以增强微生物之间的相互作用,还可以通过细

胞间联系增强微生物与电极表面的细胞外电子传递<sup>[8-9]</sup>。这项技术的应用可以促进生物气(如甲烷、氢气)的生产<sup>[10-14]</sup>。先前研究表明,单室 MEC 不断运行 150 d 可促进藻类 *Egeria densa* 的降解和生物能源回收,同时电化学过程提升了 *Egeria densa* 的稳定发酵并改善其甲烷产率,在电压 1.0 V 时的平均甲烷产量达到  $(248.2 \pm 21.0)$  mL/L<sub>reactor</sub>/d<sup>[15]</sup>;LIU 等采用污水污泥作为 MEC 反应器产甲烷的基质,其甲烷产率是传统 AD 的 1.3 倍<sup>[16]</sup>。相关的研究更多针对 MEC-AD 运行性能提升,还没有对间歇通电和连续电极反转的条件进行深入研究。前期研究实验发现<sup>[17]</sup>,短期断电下系统也能保持正常工作的状态,未对系统造成不利影响,并能极大地降低电能的损耗;同时 MEC-AD 系统中阴阳电极生物膜虽有各自的主要功能,但又各自兼有相对电极的功能微生物<sup>[18]</sup>。因此反转电极有利于补充完善每个电极的功能,使得系统朝着更有利的方向发展。

本研究在生物电催化技术基础上建立了一套 MEC-CSTR 反应器,系统评估间歇通电和电极反转对反应器甲烷产量、二氧化碳产量、有机物去除效果、系统稳定性参数和电能利用效率的影响,为 MEC 系统提升 SS 和 FW 规模化处置和厌氧能源化工程的优化实施提供新的解决思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究的反应器培养基质为 FW 和 SS 的共消化基质。所用的 SS 来自上海市闵行区某污水处理厂;FW 来自华东师范大学某餐厅;接种污泥为实验室中温厌氧消化反应器污泥。SS 在使用前均保存在 4 ℃ 冰箱,并用 10 目筛网去除体积较大的杂质。FW 需要破碎处理,按照 FW: 自来水 = 1:1 的比例在破碎机中破碎;处理过后的 FW 为黄色液体,储存在 4 ℃ 冰箱中待用。为实现较高的产甲烷速率,FW 和 SS 按照 VS 比为 0.8:0.2 的比例进行配制,配制好之后用自来水稀释一倍,以维持适合 AD 的 VS 值和保持消化液的流动性。基质的主要理化特性详见表 1。

### 1.2 实验装置及运行策略

本研究所用反应器为 MEC-CSTR 联合反应器,该反应器主体为圆柱形,高为 22 cm,直径为 18 cm;总体积 5.5 L,工作体积为 4.5 L。在圆柱形中心位置安装一根带栅板的搅拌器,搅拌器与电

表 1 本研究所用基质的基本特性

Table 1 Physicochemical properties of feedstock in this study

指标	均值
pH	5.8 ± 0.1
CST(s)	703.5 ± 95.3
TCOD(mg/L)	43 275.0 ± 353.6
SCOD(mg/L)	18 025.0 ± 1 414.2
TPN(mg/L)	3 955.4 ± 269.0
SPN(mg/L)	395.0 ± 87.0
TPS(mg/L)	21 479.7 ± 225.3
SPS(mg/L)	6 847.8 ± 344.2

机组合,起到了对工作层的连续搅拌作用。在反应器的上部设置有进样口与出气口。一个 10 L 的双阀集气袋通过硅胶管连接在反应器上部的出气口上以分析气体组分。本研究所用电极材料均为石墨毡和高纯钛网,构造方式为石墨毡附着在高纯钛网两面,形成石墨毡-高纯钛网-石墨毡结构。电极材料在使用前均进行 350 ℃ 高温预处理 30 min,以防止电极对微生物的毒害作用。阴极电极高度为 15 cm,略低于液面高度。阳极电极对长宽为 7 cm×5 cm 并安装在圆柱体中心的搅拌器上方。外部的电路由电线连接,外加电压由恒压电源提供。在电源与阳极之间串联一个 10 Ω 的电阻以计算电路中电流的大小。反应温度维持在  $(37 \pm 0.5)$  ℃。由于电压较低为 0.8 V,反应器内部电极丝在通电时产生的热量对内部消化液温度的影响可以忽略。同时经检测,反应器内部消化液的温度与外部循环水的温度差异很小,在误差允许范围内。

本研究共历时 64 d,根据不同的反应条件共分为 I、II、III、IV、V、VI、VII 七个阶段,反应器运行 SRT 均为 15 d。在第 I 阶段(0~6 d),外加电压值为 0.8 V,其中 3 d 断电状态。第 II 阶段(7~20 d),外加电压为 1.2 V,进行两次交替通断电。第 III 阶段(21~33 d),外加电压为 1.2 V,本阶段为持续通电阶段。第 IV 阶段(34~40 d),断电阶段,与第 III 阶段对比。第 V 阶段(41~47 d),外加电压为 1.2 V,恢复通电,与第 IV 阶段形成对比。第 VI 阶段(48~56 d),外加电压为 1.2 V,电极反转阶段。第 VII 阶段(57~64 d),外加电压为 1.2 V,将阴阳电极恢复至初始阶段状态,探究反转电极恢复后反应器的运行状态。

### 1.3 分析方法

固体量(Total Solids, TS)、挥发性固体量(Vol-



atile Solids, VS)、总化学需氧量(Total Chemical Oxygen Demand, TCOD)、总蛋白(Total Proteins, TPN)、可溶性蛋白质(Soluble Proteins, SPN)、总多糖(Total Polysaccharides, TPS)、溶解性多糖(Soluble Polysaccharides, SPS)、含水率、氨氮(Amonia Nitrogen,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )、总碱度(Total Alkalinity, TA)和 pH 等采用标准方法测定<sup>[19]</sup>。挥发性脂肪酸(VFAs)采用装有 FID 毛细管柱的气相色谱仪(Agilent, 7890GC-5975MS, USA)进行分析,分析前样品需经过 0.45  $\mu\text{m}$  膜过滤器过滤。所配备的集气袋容积为 1 L,所产生的沼气用一级注射器进行测量体积;采用气相色谱仪(Agilent, 7890A, USA)和 TCD 检测器对  $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的组分含量进行分析。采用毛细管吸入定时器(304M 型,英国),配备 0.535 cm 内径漏斗和 Triton CST 纸(7 cm×9 cm, 英国电子有限公司)测定消化物的脱水性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物气产量

图 1 显示了生物气的产量,包括日均甲烷产量、甲烷和二氧化碳组分变化规律。在第 I 阶段中,第 3、5、6 d 为断电状态。通过连续观测第 I 阶段内日均甲烷产量,断电时甲烷产量相对于非断电阶段有高有低,这都在反应器甲烷产量的正常波动范围内,表明短期断电间隔如 1 或 2 d 不能明显影响甲烷产量。本阶段内的甲烷产量为  $(543.1 \pm 64.6) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。在第 II 阶段,通过连续规则断电,且将外加电压提高到了 1.2 V,在阶段内的前 5 d 并未断电,甲烷产量为  $(635.7 \pm 54.0) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,相对于第 I 阶段有所上升,这也说明 1.2 V 是 MEC-CSTR 耦合反应器比较适合的运行条件。在随后的 4 d 断电时间内,甲烷产量下降至  $(604.2 \pm 95.8) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ;尽管日均甲烷产量先有所上升,但是在断电的后 2 d,日均甲烷产量又突然下降,说明断电对系统影响有一定的滞后期,即系统具有一定的缓冲能力。为了验证这一结果,在第 III 阶段进行了为期 13 d 的连续通电培养,发现日均甲烷产量上升且稳定在了  $(741.9 \pm 99.2) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,这比第 II 阶段有电的情况下的平均甲烷产量提高了超过  $100 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。因此,第 III 阶段是反应器性能最为优越的阶段。

为了探究长期断电对系统的影响,对在第 IV 阶段(历时 7 d)进行了断电操作。图 1 可示,在断电的前 2 d,甲烷产量延续了上一阶段的水平,分

别为 691.3 和  $759.6 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。但是在第 36 d 的甲烷产量迅速下降到了  $541.17 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,甲烷的浓度也急剧下降,之后甲烷产量与甲烷浓度一直处于较低水平。本阶段最后 5 d 的甲烷产量仅为  $(484.8 \pm 118.0) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,这说明长期的断电会对系统产生不良的影响,但是系统的缓冲期大概在 2 d 左右,这与第二阶段的结果相一致。综合四个阶段分析表明,短期的断电如 2 d,并不能对系统带来显著影响;而长期的断电如 7 d,会导致系统的性能急剧下降,甲烷产量和二氧化碳浓度降低。

从第 IV 阶段的结果来看,长期断电已使系统发生剧烈波动。因此,在第 V 阶段立即恢复系统供电,以观测系统的自恢复能力。该阶段内的甲烷产量为  $466.4 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,表明在该阶段内系统的性能恢复并不理想。在本阶段内甲烷浓度波动较大,且极不稳定。在第 VI 阶段(历时 9 d),对阴阳电极进行了反转。在前期研究发现,在阴阳电极生物膜中,均同时分布发酵细菌和产甲烷菌<sup>[8]</sup>。从图 1 也可发现,此阶段的甲烷浓度保持相对稳定,整个阶段内的甲烷平均浓度为  $67.2\% \pm 2.3\%$ ,甲烷产量为  $(541.7 \pm 32.0) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。这较第 V 阶段内的甲烷产量提升了约  $100 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ ,表明对电极进行反转,在较长的恢复时间条件下系统也能够恢复稳定状态。在第 VII 阶段(历时 7 d),在上一阶段的稳定基础上恢复电极状态,即回到了第 V 阶段时的条件;在本阶段内,甲烷的日产量先是在前 3 d 急剧下降,随后缓慢上升。尽管有上升的趋势,但是其最高甲烷产量也只处于  $476.6 \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$  的水平,这说明此时的恢复电极操作破坏了上一阶段的系统的稳态,本阶段内的电极反转没有达到预期的目的,反而使系统发生剧烈波动。结合第 V、VI、VII 阶段内反应器的性能表现,可以得出:频繁的电极反转操作不能使阴阳极的优势种群得到互补,短期的反转阶段(如 7 d)会破坏系统的稳态,使甲烷和二氧化碳的产量降低。

### 2.2 有机物去除

图 2 显示了 MEC-CSTR 系统的 TCOD、多糖、蛋白质、VFAs 等变化趋势,以分析间歇通电和电极反转给系统带来的影响。从图 2(a)中可以看出 TCOD 的变化呈现整体逐渐降低的趋势。在第 I、II 阶段,由于是短暂断电(2 d),对系统并未造成明显影响,图中所示的出水 TCOD 浓度也在正

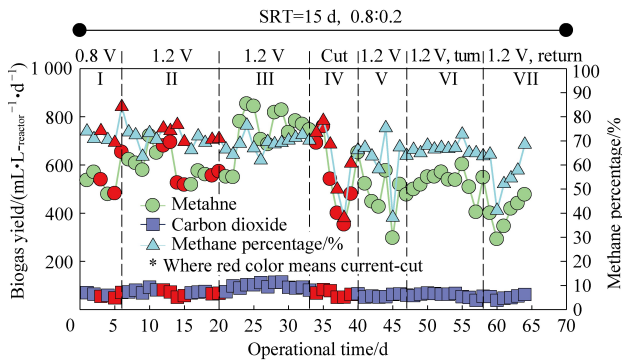


图1 在不同条件下 MEC-CSTR 的甲烷产量、甲烷浓度和二氧化碳浓度变化

Fig. 1 Changes in methane production, methane concentration and carbon dioxide concentration in MEC-CSTR under different conditions

常波动范围之内。综合在这两个阶段内短暂断电

对甲烷单日产量的影响,可以认为短暂的断电对系统无较大影响。第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ阶段内出水的 TCOD 平均浓度分别为  $(10\ 400.0 \pm 1\ 367.0)$ 、 $(8\ 525 \pm 645.5)$ 、 $(7\ 150.0 \pm 176.8)$ 、 $(7\ 025.0 \pm 1\ 190.2)$ 、 $(8\ 150.0 \pm 1\ 808.5)$  mg/L。进水基质的 TCOD 浓度稳定,系统在第Ⅲ阶段内的甲烷产量最高,因此在该时期内 TCOD 利用率也最高。与此同时,SCOD 变化趋势与 TCOD 变化趋势大致相同,在最后两个阶段表现出相对稳定。因此,长期的断电和反转会对系统造成不良的影响,对 COD 去除和利用有明显的变化。蛋白质的含量呈现在图 2(c~d)中,TPN 浓度在第Ⅳ阶段发生了明显的积累现象,长期断电会使系统的水解过程受到影响,从而导致有机物的积累和甲烷产量(2.1 节)的降低。

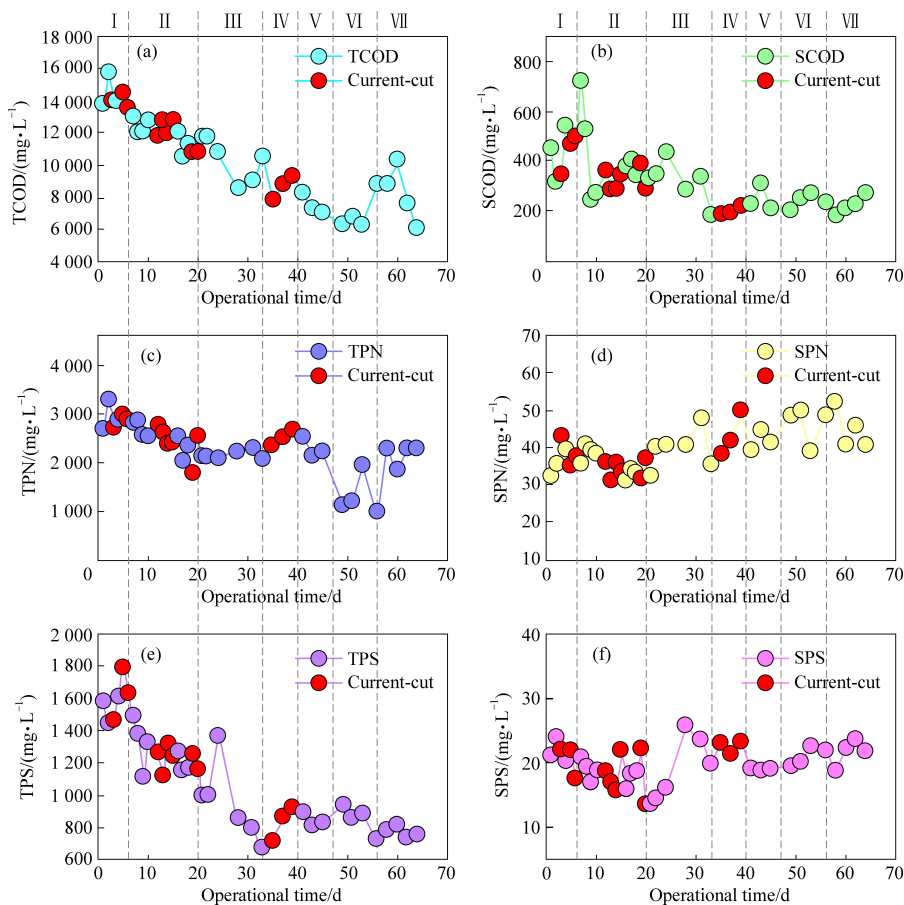


图2 在整个实验进程时 MEC-CSTR 出水中 TCOD (a)、SCOD(b)、TPN(c)、SPN(d)、TPS(e)和 SPS(f)的变化

Fig. 2 Changes in TCOD (a), SCOD (b), TPN (c), SPN (d), TPS (e) and SPS (f) in effluent from MEC-CSTR throughout the course of the experiment

多糖是共消化基质中最易被利用的物质(图 2(e~f))。在本研究中,进水基质的 TPS 浓度达到了  $(21\ 479.7 \pm 225.3)$  mg/L。而第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ阶段内出水的平均 TPS 浓度分别为  $(1\ 002.9 \pm$

$214.2)$ 、 $(874.9 \pm 49.4)$ 、 $(885.5 \pm 77.6)$ 、 $(814.7 \pm 69.3)$ 、 $(785.0 \pm 45.5)$  mg/L。对比发现,尽管在第Ⅶ阶段内甲烷的产量不高,但是这一阶段的 TPS 的去除效果是最好的。在第Ⅲ阶段的后几

天,TPS 的浓度在不断的下降,但是在第Ⅳ阶段,随着甲烷产量的逐渐下降,可以看到在Ⅳ阶段内TPS 的浓度呈现递增的趋势。这也很好地印证了在第Ⅳ阶段长期断电的情况下,反应器内的有机物在积累。SPS 的浓度在整个实验过程中基本维持在30~60 mg/L 之间,只有溶解性的有机物才能被厌氧发酵微生物进一步分解利用。在 MEC-CSTR 中,厌氧发酵细胞释放胞外酶进入到液相中,这些酶大都是溶于水的。同时溶解到液相中的多糖等有机物与胞外酶接触,被分解利用。而 CSTR 的反应器特点就是能够连续搅拌,这大大增加了多糖和胞外酶的接触,也有利于水解产物与酸化细菌的接触,因此 MEC-CSTR 有着很高的甲烷产量。

图3展示了在不同实验阶段的 VFAs 变化趋势。从图中可以看出,进水基质的 VFAs 总浓度约为 $(189.6 \pm 8.8)$  mg/L,其中乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸浓度分别为 $(154.6 \pm 9.1)$ 、 $(14.4 \pm 0.4)$ 、 $(1.8 \pm 0.1)$ 、 $(5.5 \pm 0.1)$ 、 $(3.0 \pm 0.1)$ 、 $(10.2 \pm 0.1)$  mg/L。很明显,乙酸是共消化基质中含量最高的挥发性有机酸,也是最容易被产甲烷菌利用的有机酸。乙酸在整个实验进程中都被检测到,说明乙酸的产生与转化维持相对平衡状态。基质中检测到了异丁酸、异戊酸和正戊酸,但在 MEC-AD 系统的出水中均未检出,说明这三种有机酸的产率不高或被高效转化。随机在每个阶段内的1~2个点取样进行分析,发现有机酸大都维持在10~20 mg/L 之间。这个结果与基质中的总浓度相比,VFAs 的利用效果非常明显。在第Ⅲ阶段(day 23),VFAs 总浓度相对其他阶段是最高的,也检测出了少量的异丁酸和异戊酸,说明此阶段的水解和酸化效果特别好。在第Ⅳ阶段中,VFAs 总浓度为7.1 mg/L;在第Ⅴ、Ⅵ、

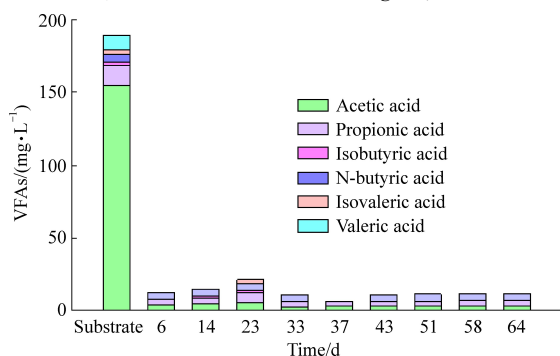


图3 在整个实验进程中 MEC-CSTR 的 VFAs 变化

Fig. 3 Changes in VFAs from MEC-CSTR throughout the course of the experiment

Ⅶ阶段内,VFAs 总浓度分别为11.5、11.8、12.3 mg/L。VFAs 总浓度在第Ⅳ阶段降低,随后三个阶段内又升高恢复稳定,该结果也证实在第Ⅳ阶段内长期断电主要影响了有机物水解过程。

### 2.3 过程稳定性分析

为了分析断电和交换阴阳极对 MEC-CSTR 稳定性带来的影响,研究者跟踪测定了实验进程中 pH、总碱度、氨氮和毛细吸水时间(CST)的变化规律(图4)。pH 是衡量系统性能的重要指标,在本研究中检测到的 pH 范围为6.6~7.1,这非常符合产甲烷菌的生长范围(6.6~7.6)<sup>[20]</sup>,这表明尽管有间歇断电和电极反转的操作,但是并未影响到系统的 pH。所以从 pH 的角度考虑,系统并未恶化,只是在断电和电极反转的作用下,系统的甲烷产量和有机物水解被抑制。总碱度是衡量系统稳定性和缓冲能力的另一个重要指标。在本实验中,消化液碱度集中在2 000~3 000 mg-CaCO<sub>3</sub>/L,

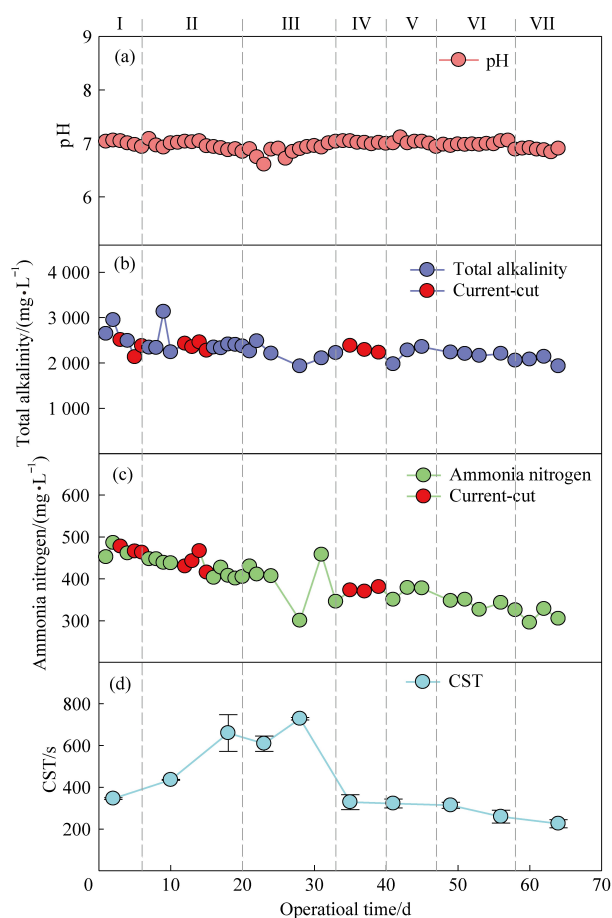


图4 在整个实验进程中 MEC-CSTR 的 pH (a)、碱度 (b)、氨氮 (c)、CST (d) 变化

Fig. 4 Changes in pH (a), alkaline (b),  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  (c), and CST (d) from MEC-CSTR throughout the course of the experiment



处于正常的运行状态下,说明此时系统的缓冲能力并未因断电和电极反转的操作而发生恶化。如在第Ⅲ、Ⅳ阶段,平均总碱度分别为 $(2\ 200.0 \pm 181.9)$ 和 $(2\ 217.5 \pm 173.4)$  mg-CaCO<sub>3</sub>/L。尽管第Ⅲ、Ⅳ阶段的甲烷产量和水解效果存在着明显差别,但总碱度几乎未发生明显变化。综合甲烷产量、有机物水解效果、pH 和总碱度等结果表明,短期断电和电极反转并未使系统的理化性质发生剧烈变化而崩溃,但停止通电或者电极反转方向抑制了电活性菌活性,导致了甲烷产量、有机物水解效率降低等问题的出现。

氨氮是重要的衡量指标,适宜的氨氮含量有利于微生物的生长<sup>[21]</sup>。在本研究中,氨氮浓度呈现总体缓慢下降的趋势(图 4(c)),从最初约 500 mg/L 下降至最终的约 200 mg/L;当氨氮浓度下降到 200 mg/L 以下时,会对微生物生长起到正面作用。因此,氨氮浓度并未因为间歇断电和电极反转而发生积累。CST 是衡量消化液的脱水性能的重要指标。在以往的研究中认为,MEC 系统能够有效扭转因 AD 而造成的脱水性能恶化的影响。在本研究中,所用基质 CST 为 $(703.5 \pm 95.3)$  s,并随机测定每个阶段内的 1~2 个样品的 CST(图 4(d))。由图可知,在第Ⅱ、Ⅲ阶段内消化液脱水性能较第Ⅰ阶段发生了恶化,但是总体上低于基质的 CST,只有第Ⅲ阶段内一个点超过了基质的

CST 值。在第Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ阶段内,CST 均下降到 400 s 以下,这说明电化学系统明显提高了消化液的脱水性能,这将有利于污泥的进一步脱水和减量化。

在 MEC-CSTR 中(图 5),主要依赖于电活性微生物与发酵菌间的共养相互作用。两电极为电活性微生物生长和附着提供了丰富空间。阳极菌种可将复杂底物转化为电活性微生物可获得的简单代谢物,从而提高甲烷回收率。乙酸营养产甲烷菌利用乙酸产甲烷(即  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3, \Delta G_o' = -31 \text{ kJ/mol}$ );而剩余的乙酸则可通过阳极氧化进一步分解为  $\text{H}^+$  和  $\text{CO}_2$ ,同时释放出一些电子,阴极生物膜上的电活性微生物可以直接利用这些电子将  $\text{CO}_2$  转化为甲烷( $\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}, \Delta G_o' = -136 \text{ kJ/mol}$ )或通过间接电子传递途径( $2\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2, E = -0.421 \text{ V vs. SHE}; \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}, \Delta G_o' = -131 \text{ kJ/mol}$ ),从而进一步提高沼气产量<sup>[22]</sup>。此外,一些金属阳离子和其他离子(如  $\text{NH}_4^+$ )在电场作用下可以向电极移动,在生物阳极的表面沉淀,从而实现了氮资源回收。通过系统稳定性的评估发现,短暂断电(2 d 内)未对系统的稳态造成不良影响,然而长期断电(7 d)则对反应器甲烷产量和有机物水解均造成显著下降;连续电极反转也会对系统造成不可逆的菌群破坏。

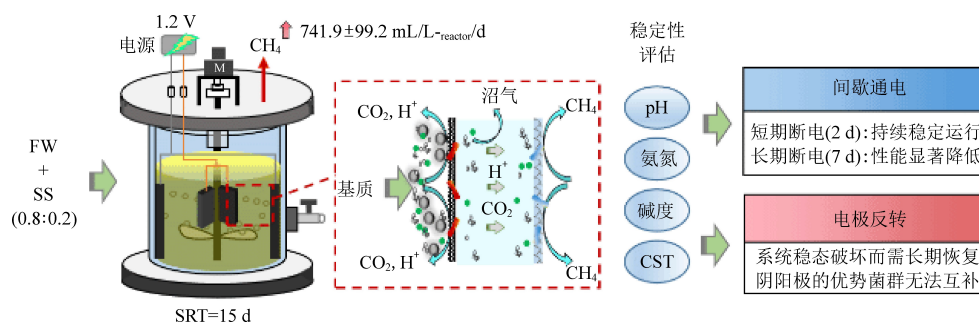


图 5 在整个实验进程中 MEC-CSTR 运行机制

Fig. 5 The proposed mechanisms of MEC-CSTR during long-term operation

### 3 结语与展望

本论文研究间歇通电和电极反转对微生物电催化耦合厌氧反应器污水污泥(SS)和餐厨垃圾(FW)共消化的产甲烷性能和调节策略。研究发现,0.8:0.2的FW和SS配比、1.2 V的外加电压、SRT=15 d的操作条件适合 MEC-CSTR 运行,甲烷产量达到 $(741.9 \pm 99.2) \text{ mL/L}_{\text{-reactor}}/\text{d}$ 。短暂断电未对系统各项性能造成不良影响;同时过长的

断电时间会对反应器甲烷产量和有机物水解效果造成不良的影响,但存在一个 2 d 的缓冲期;同时连续电极反转会引起甲烷产量下降等问题。然而无论是间歇断电还是电极反转,都未对消化液的理化性质和系统稳定性带来不良影响,造成甲烷含量和水解效果下降的主要原因是微生物活性受抑;进一步证实了 MEC 系统可提高消化液脱水性能。本研究为 MEC 系统提升 SS 和 FW 规模化处置和厌氧能源化工程的优化实施提供了新的解决思路。

## 参考文献 (References):

- [1] LUO J, ZHANG X, WU Y, et al. Urban land expansion and the floating population in China: For production or for living? [J]. Cities, 2018, 74: 219–228.
- [2] IEA. World Energy Outlook 2016 – Executive Summary [J]. 2016, < <http://www.iea.org/publications/freepublications/> >; 2016.
- [3] 孔令熙, 赵兴玲, 王昌梅, 等. 中国人口与人均食品消费对餐厨垃圾产量的影响[J]. 农业与技术, 2023, 43(14): 88–90.
- [4] KACPRZAK M, NECZAJ E, FIJALKOWSKI K, et al. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development [J]. Environmental Research, 2017, 156: 39–46.
- [5] HO S H, CHEN Y D, YANG Z K, et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge [J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 142–149.
- [6] LIU W, CAI W, GUO Z, et al. Microbial electrolysis contribution to anaerobic digestion of waste activated sludge, leading to accelerated methane production [J]. Renewable Energy, 2016, 91: 334–339.
- [7] 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 & Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 501–525.
- [8] ZHEN G, ZHENG S, HAN Y, et al. Semi-continuous anolyte circulation to strengthen CO<sub>2</sub> bioelectromethanogenesis with complex organic matters as the e<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> donor for simultaneous biowaste refinery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133123.
- [9] ZHEN G, LU X, KUMAR G, et al. Microbial electrolysis cell platform for simultaneous waste biorefinery and clean electrofuels generation: Current situation, challenges and future perspectives[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 63: 119–145.
- [10] BAKONYI P, KUMAR G, KOOK L, et al. Microbial electrohydrogenesis linked to dark fermentation as integrated application for enhanced biohydrogen production: A review on process characteristics, experiences and lessons[J]. Bioresource Technology, 2018, 251: 381–389.
- [11] BEEGLE J R, BOROLE A P. An integrated microbial electrolysis-anaerobic digestion process combined with pretreatment of wastewater solids to improve hydrogen production[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(6): 1073–1085.
- [12] JIANG Z, YU Q, SUN C, et al. Additional electric field alleviates acidity suppression in anaerobic digestion of kitchen wastes via enriching electro-active methanogens in cathodic biofilms[J]. Water Research, 2022, 212: 118118.
- [13] ROZSENBERSZKI T, KOOK L, BAKONYI P, et al. Municipal waste liquor treatment via bioelectrochemical and fermentation (H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) processes: Assessment of various technological sequences [J]. Chemosphere, 2017, 171: 692–701.
- [14] WANG X, ZHAO L, CHEN C, et al. Microbial electrolysis cells (MEC) accelerated methane production from the enhanced hydrolysis and acidogenesis of raw waste activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127472.
- [15] ZHEN G, LU X, KOBAYASHI T, et al. Anaerobic co-digestion on improving methane production from mixed microalgae (*Scenedesmus sp.*, *Chlorella sp.*) and food waste: Kinetic modeling and synergistic impact evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299: 332–341.
- [16] LIU W, CAI W, GUO Z, et al. Microbial electrolysis contribution to anaerobic digestion of waste activated sludge, leading to accelerated methane production [J]. Renewable Energy, 2016, 91: 334–339.
- [17] ZHI Z, PAN Y, LU X, et al. Electrically regulating co-fermentation of sewage sludge and food waste towards promoting biomethane production and mass reduction [J]. Bioresource Technology, 2019, 279: 218–227.
- [18] 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.
- [19] CLESCERL L S. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed, (Ed.) [M]. A.P.H. Association. Washington, DC, USA. 1998.
- [20] [日]野池达也. 甲烷发酵[J]. 刘兵, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [21] WANG C, NAKAKOJI S, NG TCA, et al. Acclimatizing waste activated sludge in a thermophilic anaerobic fixed-bed biofilm reactor to maximize biogas production for food waste treatment at high organic loading rates [J]. Water Research, 2023, 242: 120299.
- [22] WANG S, HAN Y, LU X, et al. Microbial mechanism underlying high methane production of coupled alkali-microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidation pretreated sewage sludge by in-situ bioelectrochemical regulation[J]. Journal of Clean Production, 2021, 305: 127195.