

问题探讨

MEC 产氢过程中抑制产甲烷作用的研究进展

厉炯慧¹, 喻涛¹, 陈英², 张孝宁², 张璐³

1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 浙江 杭州 310012; 2. 浙江省工业环保设计研究院有限公司, 浙江 杭州 310012; 3. 煤科集团杭州环保研究院

摘要:生物电化学系统中,对抑制产甲烷作用的研究是在微生物电解池(MEC)厌氧消化产氢中非常重要的一环。依据目前的研究结果,主要采用定期曝气、缩短 HRT、加入甲烷抑制剂、控制温度、调节 SRT、控制氧化还原电位等方法来抑制产甲烷菌的活性。其中,低温,调节 SRT 和氧化还原电位对于需要长时间运行的 MEC 反应器而言,是相对较好的方法。

关键词:MEC, 产甲烷作用, 产氢

中图分类号:TQ116.2+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2015)04-0045-03

RESEARCH PROGRESS OF INHIBITING METHANOGENESIS IN THE HYDROGEN PRODUCTION BY MICROBIAL ELECTROLYSIS CELL

LI Jiong-hui¹, YU Tao¹, CHEN Ying², ZHANG Xiao-ning², ZHANG Lu³

(1. Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012 China; 2. Zhejiang Industrial Environmental Protection Design & Research Institute Co., Ltd, Hangzhou 310012 China)

Abstract: In bioelectrochemical system, inhibiting methanogenesis was very important part for hydrogen production in the microbial electrolysis cell. Based on these findings, timed aeration, methane inhibitor, temperature, sludge retention time, hydraulic retention time and oxidation-reduction potential were used to inhibit methanogenesis. Among them, controlling low temperature, sludge retention time and oxidation-reduction potential were better for the long-time running microbial electrolysis cell.

Key words: microbial electrolysis cell; methanogenesis; hydrogen production.

污泥的厌氧消化过程极为复杂,根据 Bryant 的理论,将其分为四个阶段:水解阶段、产酸阶段、产氢产乙酸阶段和产甲烷阶段,其中,产酸阶段的进行速度被认为是厌氧消化的限速步骤。

从提高污泥厌氧消化产氢效率角度出发,首

先要研究的就是提高污泥中有机质的水解效率,最大限度地从污泥中获得可利用碳源。但是为了提高产酸或产氢效率,还有另一方面值得研究的就是降低产气率,即抑制产甲烷过程,以减少酸的损耗。

MEC 目前可运用于生产各种有机能源,例如糖类、乙醇、挥发性脂肪酸(VFA)、蛋白质等等^[1]。Lee 等^[2]发现,在 MEC 反应器中,产甲烷菌通常只

收稿日期:2015-01-18

基金项目:浙江省环保厅科研计划项目(NO 2013A30)

第一作者简介:厉炯慧,男,(1977.3~),环境工程硕士,高级工程师、注册环评工程师。

有在电极或者反应器壁上产生甲烷,而且由于表面积很小,在反应器外壁上产生的菌膜几乎可以忽略不计。因此,甲烷主要是在反应器的阳极或者阴极中产生。

目前研究中,在 MEC 中抑制产甲烷菌有很多种方式。例如 Call 等^[3]利用产甲烷菌严格厌氧的原理,采取间歇将电极接触空气的方法;Lee 等^[2]减少了反应器的水力停留时间;Chae 等^[4]加入 2-溴乙基磺酸钠等甲烷抑制剂来选择性的抑制产甲烷菌等等。但是,这些方法都存在着一些缺陷,特别是当反应器根据实验条件需要长期运行时,这些方法效果不甚理想,甚至会导致其他的问题。例如,Rader 等^[5]后来发现将电极暴露于空气的做法在长期运作的反应器中并不能很有效的控制产甲烷菌;水力停留时间的减少有可能会引起水力负荷的减弱和 COD 的下降等问题;使用化学抑制剂价格昂贵,在实际操作中毒性也很大,危险性较高^[6]。为此,本文就 MEC 中较为有效和实际的抑制产甲烷菌的方法进行分析和讨论。

1 温度对产甲烷菌的抑制作用

在先前的一些研究中,MEC 或者 MFC 往往是在 20~38 °C 的常温条件下进行的^[7-9],因为此温度可以促进细胞破解水解,产酸菌的活性也比较高。而且由于产酸菌相对产甲烷菌而言更加耐热,甚至放于高温条件进行实验也并不罕见。但是在生产实际运用中,高温条件并不十分现实,特别是要在高纬度、丘陵地带等平均温度低于 10 °C 的地区实现大规模生产,因此,在低温条件下实现高效产氢/产酸也是目前亟待研究的课题之一。

Lu Lu 等^[6]利用单室微生物电解池(MEC),成功在低温条件(4 °C 或者 9 °C)下实现了剩余污泥发酵产氢。之前的研究从未有低于 25 °C 的条件,这是第一次。在 4 °C 或者 9 °C 条件下,反应器中未检测到任何浓度的甲烷。当平行实验的反应器放在 25 °C 条件下时,有甲烷生成;而当此反应器移至 4 °C 或者 9 °C 条件时,并未有任何甲烷产生。实验表明了产甲烷菌在低温条件下被显著的抑制。这主要有两个原因。首先,相较产电菌而言,产甲烷菌对温度更加敏感^[10]。尽管低温条件下,随着代谢活动的降低,氢气比率会有所下降,但是在实验中,低温并不会对氢气产量有所不利,这可能是因为在常温中有一部分氢气和脂肪酸在产甲烷过程

中被消耗。

为克服低温条件菌种活性不高难以在电极上挂膜的缺点,Lu Lu 等^[6]证实了通过频繁接种污泥的方式可以实现低温条件下在电极上驯养出好寒性的菌种。这为低温厌氧消化提供可行的方案。

2 固体停留时间(SRT)对产甲烷菌的抑制作用

通过控制污泥泥龄(即 SRT,固体停留时间)是一种较为常见的抑制产甲烷菌的方式,其原理是利用产酸菌和产甲烷菌不同的倍增时间,设置不同固体停留时间,以达到剔除产甲烷菌的目的。

Bouzasa 等^[11]研究 SRT 为 4~8 天时对初沉污泥厌氧发酵的影响时发现,VFA 在 SRT 为 6~8 天时达到最大。Yuan^[12]等研究了室温下(20~22 °C)半连续流反应器中 SRT 为 5 天、7 天、10 天时,对剩余污泥产有机酸的影响,发现最长的 SRT(10 天)得到了最多的 VFA。Feng Leiyu 等^[13]发现连续流反应器中 20 °C,pH 值为 10 时剩余污泥产生的 VFA 在 SRT 为 12 天时达到最高,且随着 SRT 的增加,乙酸含量增加而丙酸含量减少,VFA 的其它成分与含量基本保持稳定。

Feng Leiyu 等^[13]使用连续流反应器来控制 SRT,连续流或者半连续流装置一般都会存在两类问题,其一,运行/实验时间一长,难免会存在空气漏进的情况,不能保证严格的厌氧环境,难免对污泥厌氧消化造成影响;其二,因为是不停排出旧泥注入新泥的过程,不能保证进入的新泥的内部组分和反应器内部污泥的组分相同,那么污泥停留时间的设置则会存在偏差。

Hou Yanping 等^[14]采用石英玻璃单室 MEC 反应器,外加紫外线条件抑制了产甲烷菌,成功促进了产氢效率。因为控制污泥泥龄也是一个选择污泥中细菌种类的过程,所以两者从本质上讲是一样的。所以,据此可以设计一种新颖的产酸/产氢反应器和调节 SRT 的方法:即通过杀灭产甲烷菌来控制污泥泥龄。运用此方法可以有效避免连续流反应器所带来的缺陷。

3 氧化还原电位(ORP)对产甲烷菌的抑制作用

厌氧环境的主要标志是发酵液具有低的 ORP,其值应为负值。一般情况下,氧的溶入是引

起厌氧消化中的 ORP 升高的最主要和最直接的原因。另外其它一些氧化剂或氧化态物质的存在同样能使体系中的 ORP 升高,当其浓度达到一定程度时,会危害厌氧消化过程的进行。由此可见,体系中的 ORP 比溶解氧浓度能更全面地反映发酵液所处的厌氧状态。不同的厌氧消化体系和不同的厌氧微生物对电位(Eh)的要求不同。兼性厌氧微生物在+100 mV 以上时进行好氧呼吸,ORP 为+100mV 以下时进行无氧呼吸;产酸菌对 ORP 的要求不甚严格,可以在-100~+100mV 的兼性条件下生长繁殖;中温及浮动温度厌氧消化系统要求的 ORP 应低于-300~380mV;高温厌氧消化系统要求适宜的 ORP 为-500~600mV 刚。产甲烷菌最适宜的 ORP 为-350mV 或更低。

Cheng S 等^[15]发现当阴极电势降低到-0.8V (vs. Ag/AgCl)以下时,MEC 中甲烷产率有了显著的提高,这证明了产甲烷菌在较低的阴极电势中有较高的活性。Cheng K 等^[16]也发现,阴极电势会影响产甲烷菌的活性:在产甲烷的生物电化学系统中,更低的阴极电势会得到更高的甲烷产率。

Hou Yanping 等^[14]发现在单室 MEC 中,当移除原本反应器内已经挂上菌膜的阴极,替换上一个新电极时,甲烷的产率可以忽略不计。这证实了甲烷的生产主要是由于阴极的产甲烷作用。

既然相较于阳极而言,低电位的阴极是一个更加适宜产甲烷菌生长的地方,因此,控制阴极电势抑制甲烷产率也应该是一种有效地提高产氢效率的方法。

4 展望

利用生物电化学技术产氢在污泥厌氧消化的产气速率、能源生产率、后续脱水性能等方面,和传统的污泥厌氧消化工艺相比具有很大的优势。但目前面临的问题是电化学厌氧消化过程中产生的氢气容易被阳极微生物以多种方式所消耗。其中,产甲烷是造成 MEC 中氢气损失的最大原因,因为每产生一摩尔甲烷相当于消耗 4 摩尔氢气($4\text{H}_2+\text{CO}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$)。研究表明,在 MEC 阳极、阴极甚至反应器壁上都可发现甲烷菌的存在^[17]。因此,探索新的抑制产甲烷手段是利用 MEC 产氢或产酸研究中需要攻克的一个重点和难点。

参考文献

- [1] L Lu, D Xing, T Xie, N Ren, B E Logan. Hydrogen production from proteins via electrohydrogenesis in microbial electrolysis cells [J]. *Biosens. Bioelectron.* 2010, 25, 2690-2695.
- [2] Wang A, Liu W, Cheng S, Xing D, Zhou J, Logan B E. Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009, 34, 3653-3658.
- [3] Call D F, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42 (9), 3401-3406.
- [4] Chae K J, Choi M J, Kim K Y, Ajayi F F, Chang I S, Kim I S. Selective inhibition of methanogens for the improvement of biohydrogen production in microbial electrolysis cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010, 35, 13379-13386.
- [5] Rader G K, Logan B E. Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate. *Int. J. Hydrogen Energy*[J]. 2010, 35, 8848-8854.
- [6] Lu Lu, Ren N, Zhao X, Wang H, Wu D, Xing D. Hydrogen production, methanogen inhibition and microbial community structures in psychrophilic single-chamber microbial electrolysis cells[J]. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1329-1336.
- [7] H. Liu, S. Cheng and B. E. Logan, Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 5488-5493.
- [8] H Moon, I S Chang, B. H. Kim. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Bioresour. Technol.* 2006, 97, 621-627.
- [9] X Wang, Y Feng, H Lee. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell[J]. *Water Sci. Technol.* 2008, 57, 1117-1121.
- [10] Chae K J, Choi M J, Kim K Y, Ajayi F F, Chang I S, Kim I S. Selective inhibition of methanogens for the improvement of biohydrogen production in microbial electrolysis cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010, 35, 13379-13386.
- [11] Bouzasa A, Ribesa J, Ferrer J, et al. Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance [J]. *Water Res.* 2007, 41(4):747-756.
- [12] Yuan Q, Sparling R, Oleszkiewicz J A. Waste activated sludge fermentation: Effect of solids retention time and biomass concentration[J]. *Water Res.* 2009, 43(20):5180-5186.
- [13] Feng Leiyu, Wang Hua, Chen Yinguang, et al. Effect of solids retention time and temperature on waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors[J]. *Bioresour. Technol.* 2009, 100(1): 44-49.
- [14] Hou Yanping, Luo Haiping, Liu Guangli. Improved hydrogen production in the microbial electrolysis cell by inhibiting methanogenesis using ultraviolet irradiation [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 10482-10488.
- [15] Cheng S, Xing D, Call D F, Logan B E. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 3953-3958.
- [16] Cheng K Y, Ho G, Cord-Ruwisch R. Novel methanogenic rotatable bioelectrochemical system operated with polarity inversion[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 976-802.
- [17] Lee H S, Torres C I, Parameswaran P, et al. Fate of H₂ in an upflow single-chamber microbial electrolysis cell using a metal-catalyst-free cathode [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43 (20): 7971-7976.