

底物浓度和水力滞留时间 对电化学厌氧消化的影响

刘海波,龙宪钢,许坤德,郑金柱,李建昌*

(云南师范大学能源与环境科学学院,云南昆明650500)

摘要:采用电化学厌氧消化(EAD)连续发酵工艺,以乙酸钠为底物,在温度为35℃、pH为中性的条件下,考察底物质量浓度和水力滞留时间对电化学厌氧消化的影响,分析了不同条件下的产气量、气体含量、底物利用率及产甲烷转化率。结果表明,当底物质量浓度从15 g/L增加到25 g/L时,甲烷体积分数先增加后减少,甲烷产率一直降低,导致电化学厌氧消化的降解效果降低。延长水力滞留时间能提高电化学厌氧消化的效果,促进底物在反应体系内的充分氧化分解,提高甲烷产率,但反应器运行效率会减小。

关键词:电化学厌氧消化(EAD);水力滞留时间;底物浓度;甲烷产率

中图分类号:TQ033;TQ035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0149-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.031

Influence of substrate concentration and hydraulic retention time on electrochemical anaerobic digestion

LIU Hai-bo, LONG Xian-gang, XU Kun-de, ZHENG Jin-zhu, LI Jian-chang*

(School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The effect of substrate concentration and hydraulic retention time on electrochemical anaerobic digestion (EAD) is analyzed by employing EAD continuous fermentation process with sodium acetate as the substrate, at 35℃ and a neutral pH. Gas production, gas content, substrate utilization rate and methane conversion rate under different conditions are analyzed. The results indicate when the substrate concentration increases from 15 g·L⁻¹ to 25 g·L⁻¹, methane content increases firstly and decreases then, and methane yield remains dropping all the time, resulting in a decrease in the degradation effect of EAD. Extending hydraulic retention time can improve the efficiency of EAD, promote sufficient oxidation and decomposition of the substrate in the reaction system, and increase methane yield, but the operating efficiency of the reactor will be reduced.

Key words: electrochemical anaerobic digestion (EAD); hydraulic retention time; substrate concentration; methane yield

电化学厌氧消化(Electrochemical anaerobic digestion, EAD)是近年来发展起来的、具有潜力的厌氧消化技术,可以通过提供低电压来提高有机物分解和产甲烷转化率,能高效处理废水,在环境保护和新能源开发等领域具有广阔的应用前景^[1]。EAD是在厌氧消化(Anaerobic digestion, AD)的基础上改进而来的一种装置,Villano Mariann^[2]曾提出将升流式污泥床(Up-flow anaerobic sludge blanket, UASB)和微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC)结合构成新型电化学厌氧消化反应器的理念。Guo Xuedong等^[3]将UASB和MEC结合构成简易的

EAD反应器来提高甲烷产量。Wu Tinting等^[4]通过厌氧折流式反应器(Anaerobic baffled reactor, ABR)和单池MEC反应器相结合,克服发酵反应的热力学限制,促进氢气产出的同时还提高底物消耗能力。国内外研究者通过联合工艺技术的尝试和不断发展^[5-10],验证了微生物电解池与厌氧消化工艺结合的可能性,以及联合形成的电化学厌氧消化这一新型工艺能显著提高产甲烷效能和增强反应体系复有机质底物的降解能力。

底物浓度是影响电化学厌氧消化的一个重要参数。一方面底物浓度与发酵体系内定数量的微生物

收稿日期:2020-08-15;修回日期:2021-05-04

基金项目:国家自然科学基金(21968038)

作者简介:刘海波(1997-),男,硕士研究生,研究方向为MEC制氢,2411367039@qq.com;李建昌(1966-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为MEC制氢,通讯联系人,li.jianchang@aliyun.com。

所能承受的底物量相关,浓度过低,食物量不足,发酵效率较低;浓度过高,食物量过剩,容易造成有机酸的大量积累,结果使发酵受阻。另一方面比较明显的是对产气速率的影响,通常在一定浓度范围内,随着底物浓度的增加,产气速率增大^[11]。水力滞留时间(Hydraulic retention time, *HRT*)是发酵沼液在反应器中滞留的平均时间,是反应容积与流速的函数,决定了有机物的装载率以及沼液与生物膜之间的接触时间。*HRT* 越小会增加有机物的装载率,提高反应器的效率^[12],但是不利于底物的降解;相反,*HRT* 越大,表明物料在反应器内停留的时间越长,有利于底物的充分降解,却不利于反应器效率的提高。

为此,笔者通过改变底物浓度和 *HRT*, 研究 EAD 的产甲烷情况,优化 EAD 运行参数并提升其产甲烷转化率。

1 材料与实验方法

1.1 材料

1.1.1 实验装置

实验装置为 EAD 连续反应器,如图 1 所示。该反应器是在 UASB 反应器基础上引入 MEC,即 MEC-UASB 反应器。反应器总容积为 7 500 mL,有效容积为 6 500 mL。

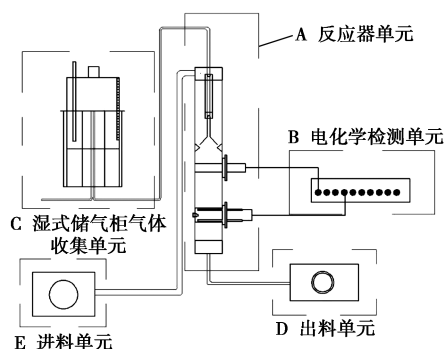


图 1 MEC-UASB 反应器示意图

1.1.2 接种物

接种物为本实验室猪粪沼气发酵结束后的活性污泥,经测定其 pH 为 7.7, TS 为 13.04%, VS 为 7.03%。

1.1.3 底物

乙酸钠 ($\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), AR, 天津市津东天正精细化学试剂厂生产。

1.1.4 微量元素溶液

配比如下: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.025 g/L; NaCl,

1 g/L; $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.072 g/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.01 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.024 g/L; 氨三乙酸, 1.5 g/L; MgSO_4 , 3 g/L; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0.01 g/L; ZnCl_2 , 0.13 g/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L; H_3BO_3 , 0.01 g/L; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.6 g/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L; Na_2MoO_4 , 0.025 g/L 和一颗复合维生素片^[13]。

1.2 实验方法

1.2.1 实验设置

本实验中采用 3 套 EAD (MEC-UASB) 连续反应器,外路负载均为 1 台同一型号的直流电源。每 48 h 测定产气量及气体成分。

1.2.2 参数设置

恒定参数:pH 为 7、温度为 35℃、电压为 3 V、接种量为 1 000 mL。变量参数设置:底物质量浓度分别为 15、20、25 g/L; *HRT* 分别为 24、48、72 h。

1.2.3 实验方法

启动时均先通过蠕动泵向 3 台反应器中泵入 1 000 mL 同样的活性污泥,然后通过蠕动泵加入乙酸钠溶液,且每升乙酸钠溶液中加入 10 mL 的微量元素营养液,温度控制在 35℃ 运行。待 3 台接通电源的反应器产气量逐渐升高至稳定状态后,设定不同的底物质量浓度和 *HRT*,对单一变量参数进行调控,每 48 h 测定产气量及气体成分。

1.3 检测与分析方法

1.3.1 产气分析

实验中的产气量直接通过湿式气体流量计读数即可得到,气体成分则要通过取气孔取样后再经过 GC9790 II 气相色谱仪(浙江,福力)进行分析。

1.3.2 出料口中间产物分析

实验过程中底物乙酸钠溶液通过测定出料口乙酸浓度即可测算出反应器底物利用率。在出料口取样通过带有氢离子火焰检测器(FID)的气相色谱仪(GC9790 II)进行分析^[14]。

2 结果与分析

2.1 产气量及含量分析

不同的水力滞留时间和不同的底物浓度对产气量的影响分别如图 2 和图 3 所示。不同的水力滞留时间对日产气总量的变化趋势相同,其中当水力滞留时间为 24 h 日平均产气量最高,为 1 896 mL。随着底物浓度从 15 g/L 增加到 25 g/L,日平均产气量分别为 1 879 mL, 1 870 mL 和 1 865 mL。

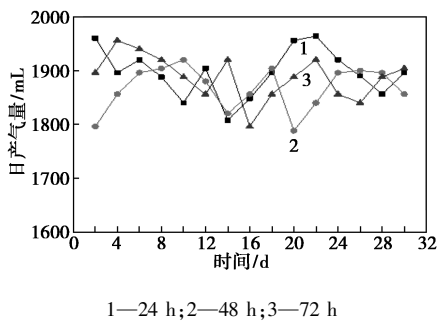


图2 不同水力滞留时间对日产气量的影响

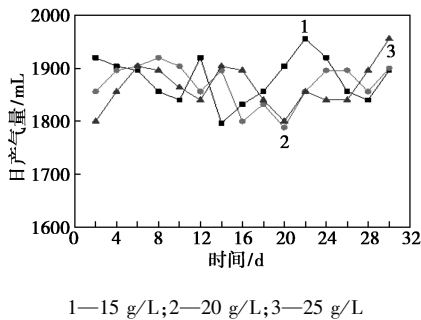


图3 不同底物质量浓度对日产气量的影响

不同发酵参数周期下 EAD 反应器运行气体体积分数的变化情况分别如图 4~图 7 所示。由图 4~图 7 中可以看出,3 个水力滞留时间周期内 EAD 反应器运行气体体积分数变化相同,保持动态稳定。其中当水力滞留时间由 24 h 延长到 48 h 时,最高甲烷体积分数由 76.5% 升高至 80.4%;水力滞留时间继续延长至 72 h 时,最高甲烷体积分数反而下降至 77.8%;而水力滞留时间为 24 h 时最高二氧化碳体积分数为 8.5%;随着水力滞留时间的延长,最高二氧化碳体积分数降低至 48 h 的 6.2% 和 72 h 的 6.5%。水力滞留时间的延长有利于体系内微生物底物的充分消化反应及体系内氢营养性甲烷菌的活动,进而能提高甲烷体积分数和降低二氧化碳体积分数^[15]。对于不同底物质量浓度运行周期,随着底物质量浓度的增加最高甲烷体积分数由 15 g/L 的 73% 升高到 20 g/L 的 80%,再降低至 25 g/L 的 74%,最高二氧化碳体积分数则由 15 g/L 的 8.1% 升高至 20 g/L 的 9.3%,进而降低至 25 g/L 的 7.8%。底物质量浓度直接影响反应基质为微生物提供生命活动所需能量^[16],当底物质量浓度由 15 g/L 增加到 20 g/L 时,体系内微生物生命活动增强,进而使得甲烷体积分数和二氧化碳体积分数都有所增加;但当底物质量浓度继续增加至 25 g/L 时,又因为反应基质渗透压过高进而抑制体系内微生物活动,使得甲烷体积分数和二氧化碳体积分数

均有所降低。

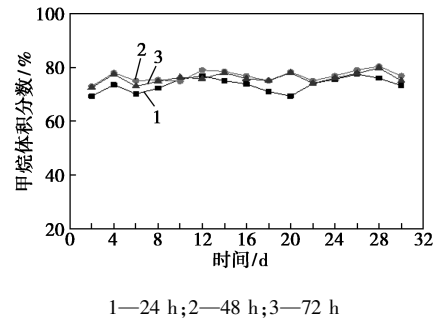


图4 水力滞留时间对甲烷体积分数的影响

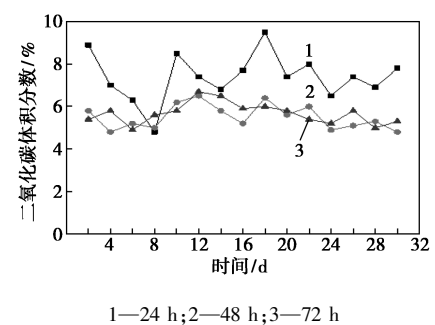


图5 水力滞留时间对二氧化碳体积分数的影响

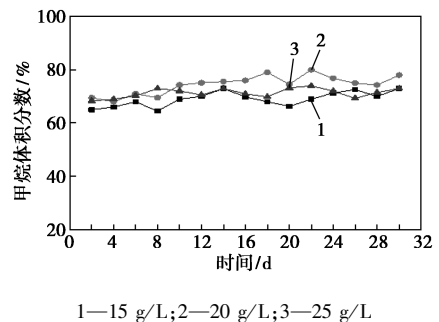


图6 底物质量浓度对甲烷体积分数的影响

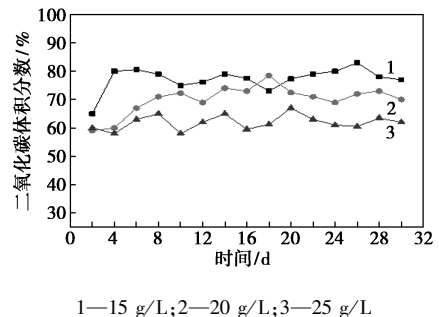


图7 底物质量浓度对二氧化碳体积分数的影响

2.2 底物利用及产甲烷转化率

2.2.1 底物利用率

不同发酵参数周期运行进程中底物利用情况分别如图 8 和图 9 所示。实验中底物为乙酸钠溶液,直接通过出料口取样测定有机酸浓度即可通过计算

得到底物利用率。由图 8 可知,当水力滞留时间由 24 h 逐步延长到 72 h 时,最高底物利用率从 73% 升高到 79%,然后又稍稍下降至 78.6%。随着水力滞留时间的增加,反应器单位有机负荷随之降低,体系内微生物能充分利用底物,进而提高底物利用率。由图 9 中可以看出,当底物质量浓度由 15 g/L 增加到 20 g/L 时,反应体系底物利用率没有明显变化,最高底物利用率分别为 80.6% 和 79.8%,底物质量浓度继续增加到 25 g/L 时,最高底物利用率下降至 67%。底物质量浓度由 15 g/L 增加到 20 g/L 时,反应器内单位时间有机负荷增加,能相应促进微生物生命活动,因此底物利用率变化不明显;当底物质量浓度继续增加至 25 g/L 时,由于此时反应基质内渗透压增加,反而开始抑制体系内微生物活动进而降低底物利用率。

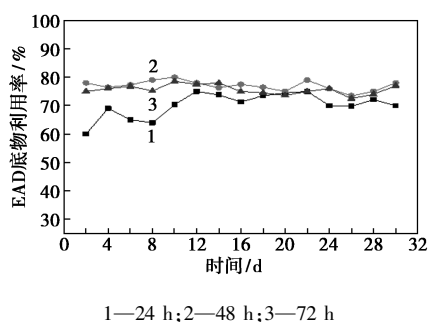


图 8 水力滞留时间对 EAD 底物利用的影响

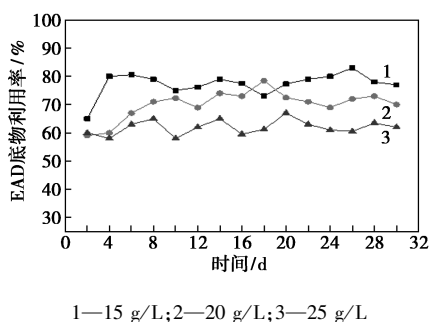


图 9 底物质量浓度对 EAD 底物利用的影响

2.2.2 产甲烷转化率分析

不同水力滞留时间和底物浓度的甲烷产率情况分别如表 1 和表 2 所示。由表 1 中可以看出,水力滞留时间对于甲烷产率由 24 h 的 0.403 mol/(mol 乙酸钠)增加到 48 h 的 0.828 mol/(mol 乙酸钠);水力滞留时间继续延长到 72 h 时,甲烷产率略下降至 0.812 mol/(mol 乙酸钠),因此当水力滞留时间为 48 h,甲烷产率最佳。由表 2 可知,甲烷产率随着底物质量浓度的增加而降低,由 15 g/L 周期的 0.985 mol/(mol 乙酸钠)降低到 20 g/L 周期的

0.786 mol/(mol 乙酸钠),进一步降低到 25 g/L 周期的 0.611 mol/(mol 乙酸钠)。

表 1 水力滞留时间的 EAD 产甲烷转化率

水力滞留时间/h	24	48	72
EAD 产甲烷转化率/[mol·(mol 乙酸钠) ⁻¹]	0.403	0.828	0.812

表 2 底物浓度的 EAD 产甲烷转化率

底物浓度/(g·L ⁻¹)	15	20	25
EAD 产甲烷转化率/[mol·(mol 乙酸钠) ⁻¹]	0.985	0.786	0.611

3 结论

考察了不同的底物浓度与水利滞留时间对 EAD 反应器运行性能的影响,得出以下结论:

(1) 底物质量浓度为 15 g/L 时,EAD 反应体系的甲烷产率最高,当质量浓度从 15 g/L 增加到 25 g/L 时,反应体系的甲烷产率逐渐减少。

(2) 水力滞留时间为 48 h 时,EAD 反应器的甲烷产率最高,延长水力滞留时间能提高电化学厌氧消化的效果;当水力滞留时间增加为 72 h 时,甲烷产率略有下降,使得反应器的效率降低。

(3) 当底物质量浓度为 15 g/L、水利滞留时间为 48 h 时,EAD 反应器运行性能最佳。

参考文献

- [1] Liu D,Zhang L,Chen S, *et al.* Bioelectrochemical enhancement of methane production in low temperature anaerobic digestion at 10°C [J]. *Water Research*, 2016, 33: 281-287.
- [2] Villano M, Aulenta F, Majone M. Perspectives of biofuels production from renewable resources with bioelectrochemical systems [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7 (S3): S263-S274.
- [3] Guo X, Liu J, Xiao B. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (3): 1342-1347.
- [4] Wu T, Zhu G, Jha A K, *et al.* Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (25): 11117-11123.
- [5] Tejedor-Sanz S, Fernández-Labrador P, Hart S, *et al.* Geobacter dominates the inner layers of a stratified biofilm on a fluidized anode during brewery wastewater treatment [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 378-390.

(下转第 157 页)

得到延长,体积流速降低导致物料流动的动能降低,乙醛酸易被过度氧化,副反应增加,乙醛酸选择性下降。

3 结论

(1)以乙二醛为底物、硝酸为氧化剂、亚硝酸钠为引发剂、盐酸为助催化剂,在具有特殊微结构的金属微通道反应器内连续生成乙醛酸。获得最佳工艺条件为: $n(\text{HNO}_3):n(\text{乙二醛}):n(\text{NaNO}_2):n(\text{HCl})=0.85:1:0.15:0.2$,硝酸摩尔分数为35%、反应温度为55℃、反应时间为2 min,此时乙二醛转化率达80.3%,乙醛酸选择性达78.3%。

(2)连续流反应大大缩短了停留时间,提高了反应效率,克服了反应过程中出现的飞温现象,增加了安全系数。

参考文献

- [1] Mishchenko A V, Lukov V V, Popov L D, *et al.* Synthesis and physico-chemical study of complexation of glyoxylic acid aroylhydrazones with Cu(II) in solution and solid phase [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 64(11): 1963–1976.
- [2] Popov L D, Mishchenko A V, Tupolova Y P, *et al.* Synthesis, structure, and complexing ability of hetarylhydrazones of glyoxylic acid [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, 81(8): 1691–1698.
- [3] Hotanahalli S S, Chandalia S B. Oxidation of acetaldehyde to glyoxal by nitric acid [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 22(12): 1243–1252.
- [4] Pozdniakov M A, Rubtsov K V, Rasskazova L A, *et al.* Glyoxylic acid separation from products of glyoxal oxidation in the form of its calcium salt [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1085: 74–78.
- [5] Zhu Yamei. Improvement of feed way and conditions optimization of preparation of glyoxal from acetaldehyde and nitric acid [J]. *Chemical Reaction Engineering & Technology*, 2009, 25(2): 175–179.
- [6] Nájera J J, Percival C J, Horn A B. Kinetic studies of the heterogeneous oxidation of maleic and fumaric acid aerosols by ozone under conditions of high relative humidity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(37): 11417–11427.
- [7] 付敏敏. 臭氧氧化法制备固体乙醛酸工艺优化研究与设计 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [8] Sui Xiao, Zhou Yufan, Zhang Fei, *et al.* Deciphering the aqueous chemistry of glyoxal oxidation with hydrogen peroxide using molecular imaging [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(31): 20357–20366.
- [9] Pokutsa A, Kubaj Y, Zaborovskiy A, *et al.* The effect of oxalic acid and glyoxal on the VO(acac)₂-catalyzed cyclohexane oxidation with H₂O₂ [J]. *Applied Catalysis A General*, 2010, 390(1): 190–194.
- [10] Li Yuexiang, Wasgestian F. Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO₂ by oxalic acid [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 1998, 112(2): 255–259.
- [11] Richardson K E, Tolbert N E. Oxidation of glyoxylic acid to oxalic acid by glycolic acid oxidase [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1961, 236(5): 1280–1284.
- [12] 王超, 邓秋林, 陈超, 等. 微反应器中硝酸氧化乙二醛制备乙醛酸 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(01): 66–73.
- [13] Chen Y Z, Su Y H, Jiao F J, *et al.* A simple efficient synthesis protocol for sulfonation of nitrobenzene under solvent conditions via a micro reactor [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(13): 5637–5644.
- [14] Pan Minqiang, Feng Zhizhuo, Jiang Lianbo. Reaction characteristics of methanol steam reforming inside mesh microchannel reactor [J]. *Hydrogen Energy*, 2016, 41: 1441–1452.
- [15] Makarshin L L, Pai Z P, Parmon V N. Microchannel systems for fine organic synthesis [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2016, 85(2): 139–155. ■
- [6] Vanwonderghem I, Jensen P D, Dennis P G, *et al.* Deterministic processes guide long-term synchronised population dynamics in replicate anaerobic digesters [J]. *The ISME Journal*, 2014, 8(10): 2015–2028.
- [7] Yin Q, Zhu X, Zhan G, *et al.* Enhanced methane production in an anaerobic digestion and microbial electrolysis cell coupled system with co-cultivation of *Geobacter* and *Methanosarcina* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 42: 210–214.
- [8] Yu Z, Leng X, Zhao S, *et al.* A review on the applications of microbial electrolysis cells in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255: 340–348.
- [9] Zhao Z, Zhang Y, Chen S, *et al.* Bioelectrochemical enhancement of anaerobic methanogenesis for high organic load rate wastewater treatment in a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6658–6666.
- [10] Zhang J, Zhang Y, Quan X, *et al.* Effects of ferric iron on the anaerobic treatment and microbial biodiversity in a coupled microbial electrolysis cell (MEC)-anaerobic reactor [J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5719–5728.
- [11] 李建昌. 沼气技术理论与工程 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2016: 117.
- [12] Kim K Y, Yang W E, Patrick J, *et al.* Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 96–101.
- [13] 孙和临. 环境参数对 MEC 阳极生物膜形成影响及 EPS 特性研究 [D]. 云南: 云南师范大学, 2019.
- [14] 杨仁灿, 李建昌, 孙和临, 杨梅宏. 气相色谱法测定 MEC 反应液中挥发性有机酸 [J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(7): 962–967.
- [15] Daniel D L, Jaime M A, Andrew Moore, *et al.* Optimising the hydraulic retention time in a pilot-scale microbial electrolysis cell to achieve high volumetric treatment rates using concentrated domestic wastewater [J]. *Molecules*, 2020, 25(12): 2945–2965.
- [16] 姜立, 张成明, 韩娅新等. 底物浓度对餐厨垃圾厌氧消化的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(4): 57–62. ■

(上接第 152 页)