

# MIL-100(Fe) 改性微生物电解池阴极的 污泥厌氧发酵产甲烷研究

黄恒旭<sup>1</sup>, 黄鸿鑫<sup>1</sup>, 郑焯鑫<sup>1</sup>, 刘常青<sup>3,4</sup>, 郑育毅<sup>1,2,3</sup>

(1. 福建师范大学环境与资源学院、碳中和现代产业学院, 福建 福州 350007;

2. 福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福建 福州 350007;

3. 城市废物资源化技术与管理福建省高校工程研究中心, 福建 福州 350007;

4. 福建师范大学地理科学学院、碳中和未来技术学院, 福建 福州 350007)

**摘要:**将 MIL-100(Fe) 涂布于微生物电解池(MEC) 阴极, 构建了改性电极的微生物电解池-厌氧消化耦合工艺(M- MEC-AD), 并与传统微生物电解池-厌氧消化耦合工艺(MEC-AD) 在相同条件下进行污泥厌氧发酵的对照性实验, 探究甲烷产量和可溶蛋白质、氨氮、COD、挥发酸含量的变化。结果显示, 相较于 MEC-AD, M-MEC-AD 的累计甲烷产量增加 19.02%, 可溶蛋白降解率提高 6.31%, 氨氮含量增加 6.04%, 挥发酸分解加快, 全周期挥发酸浓度降低, 有效减轻酸抑制影响。

**关键词:** MIL-100(Fe); 微生物电解池; 污泥; 厌氧发酵; 甲烷产量

微生物电解池(Microbial electrolytic cell, MEC) 是由电活性微生物所驱动, 在施加 1 个较小电压的情况下, 可以把有机废弃物转化生成有价值的产物<sup>[1]</sup>。MEC 的基本原理: 附着在 MEC 阳极表面的电活性微生物(exoelectrogen, 也称为产电菌) 将有机物氧化为电子、质子和二氧化碳, 电活性微生物通过胞外电子传递机制将电子传递至阳极, 在外加电场的驱动下, 电子经外电路由阳极传递至阴极, 结合氢离子产生氢气<sup>[2]</sup>。

厌氧消化(anaerobic digestion, AD), 包含水解阶段、酸化阶段、乙酸化阶段和产甲烷阶段, 是目前处理有机废物的主要手段, 在降解有机废物的同时产生甲烷, 实现了资源的回收利用<sup>[3]</sup>。蛋白质和碳水化合物是大部分有机废物的主要成分, 碳水化合物在 MEC-AD 中的处理效率较高, 而蛋白质由于其独特的三维结构<sup>[4]</sup>, 较碳水化合物不易被水解利用。MEC-AD 虽然相较于传统厌氧消化能明显提高蛋白质产甲烷性能, 但其转换效率仍然较低, 为了进一步提升 MEC-AD 性能, 需要改善 MEC。影响 MEC 性能的因素有很多, 比

如反应器构型、输入电压、生物活性以及电极材料等。其中电极材料不仅是功能微生物的载体<sup>[5]</sup>, 而且由其决定的电子转移效率也对 MEC 性能有着至关重要的影响, 故需要选取有较好电化学性能的材料。

MIL-100 是金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOF) 中的 1 种具体类型, 是由铁离子( $Fe^{3+}$ ) 与均苯三酸(BTC) 等有机配体通过自组装形成高度有序的多孔晶体。MIL-100(Fe) 作为 MOF 中重要的一员, 其不仅具有 MOF 大比表面积、高孔隙率等优点, 而且还展现出较强的氧化还原活性<sup>[6]</sup>。故其不仅可以利于微生物的附着和相应酶的固定, 而且可以提高电子传递速率, 从而加快产生氢气, 促进产氢产甲烷菌生长, 进而提高甲烷产量。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

材料与试剂: 矿物元素溶液、维生素溶液、牛血清白蛋白(分子生物学级)、氯化铵、氯化钾、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠, 上述均为中国国药控股集团提供, 化学试

基金项目: 福建省科技厅对外合作项目(2021I0010); 福建师范大学 2023 年大学生创新创业训练计划项目(S202310394005)

作者简介: 黄恒旭(2003—), 男, 本科在读, 环境工程专业。

通信作者: 郑育毅(1974—), 男, 教授级高级工程师, 研究方向为固废资源化利用。

剂均为分析纯。

仪器:智能光照培养箱(PGX-300B)、厌氧培养箱(LAI-3DT)、化学需氧量(COD)快速测定仪(5B-3C)、紫外可见分光光度计(UV-1100)、气相色谱仪(GC9790Plus)。

### 1.2 MIL-100(Fe)制备

将六水合氯化铁(648.8mg,4mmol)、均苯三甲酸(554.8mg,2.64mmol)和25mL H<sub>2</sub>O混合后超声30min。混合均匀后,加入到内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,在130℃的条件下反应72h,自然降温后,离心收集样品,将得到的产物用去离子水(1g:350mL)70℃振荡2h洗涤3次,再用无水乙醇(1g:350mL)70℃振荡12h洗涤。而后150℃真空条件下干燥12h再研磨最终得到样品MIL-100(Fe),在干燥环境保存备用。

### 1.3 碳布改性涂刷

取0.05g上述制得的MIL-100(Fe)和1mL乙醇、0.6mL水、0.1mL PTFE混合并摇至均匀,摊开碳布(2cm×4cm,w1s1011,台湾碳能公司生产),将混合液涂敷在碳布上,在真空烘箱中60℃干燥12h。

### 1.4 实验装置

MEC均为单室反应器,阳极碳刷(3cm×3cm,T700-12K,日本东丽公司生产),阴极碳布或涂有MIL-100(Fe)的碳布。MEC反应器为366mL蓝盖试剂瓶(带出样口),有效工作体积为200mL,充氮气再用橡胶塞密封保证厌氧后,外接气袋采集气体。

### 1.5 污泥来源

MEC所使用污泥为福州市某污水厂回流污泥,取回后的污泥均放置在4℃冰箱备用,实验前调配含水率为96%。

### 1.6 MEC实验

#### 1.6.1 模拟有机废水

25mL矿物元素溶液、1mL维生素溶液、10g牛血清白蛋白、0.62g氯化铵、0.26g氯化钾、6.36g磷酸二氢钠和23.11g磷酸氢二钠等溶于2.0L超纯水中,即得模拟有机废水。

#### 1.6.2 MEC的启动与运行

(1)挂膜期:以直流电源为电源在电解池两端外加0.6V的电压,MEC的阳极连接电源正极,MEC的阴极连负极,串联1个10Ω的电阻在电路中。连接好后取100g污泥和100g浓度为2g/L的乙酸钠培养液混合加入到MEC反应器中,再将污泥溶液用氮气(高纯度99.99%)吹5min。当不再产气时完成挂膜阶段。

(2)驯化期:将上述污泥离心回收,再往血清瓶加入200g的1g/L牛血清白蛋白培养,3d换1次底物,直到产气稳定。

(3)运行期:底物仍为1g/L的牛血清白蛋白,直到不再产气为1个周期。

### 1.7 分析与测定方法

#### 1.7.1 气体采集与分析

甲烷气体体积:使用气袋对反应器产生的气体进行收集。气袋中气体体积采用塑料注射器测量,气体成分采用气相色谱法测定。甲烷气体的体积计算见式(1)。

$$V_i = c_i(V_{\text{气袋}} + V_{\text{顶空}}) \quad (1)$$

式中: $V_i$ 、 $V_{\text{气袋}}$ 、 $V_{\text{顶空}}$ 分别表示每个周期产生的甲烷体积、气袋中气体体积和反应器顶空体积; $c_i$ 为甲烷浓度。

#### 1.7.2 常规指标分析

蛋白质测定采用Folin-酚试剂法;COD测定采用5B-3C型COD快速消解仪;氨氮测定采用纳氏试剂分光光度法;挥发性脂肪酸(VFAs)测定采用气相色谱法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲烷产量分析

产甲烷阶段的每日甲烷浓度和累计甲烷产量随时间变化情况如图1~2所示。总体而言,随着产气阶段进行,MEC-AD和M-MEC-AD的每日甲烷浓度均呈上升趋势,在第1、2天有较大的提升,在第3~7天趋于平稳,并于第7天达到最大值,MEC-AD最大甲烷浓度为67.09%,M-MEC-AD最大浓度为70.12%。M-MEC-AD相较于MEC-AD对甲烷浓度的影响主要集中在第5、6、7天,甲烷浓度分别提升了2.99%、5.63%和4.59%。两者的每日甲烷产量的最大值均出现在第2天,分别为73.70和85.34mL。M-MEC-AD相较于MEC-AD在第2、5、6、7天甲烷产量分别提高了15.79%、39.11%、73.29%和76.12%,M-MEC-AD对于甲烷产量的促进效果显著高于MEC-AD。2种处理的累计甲烷产量在第2、3、4、5天均有明显上升趋势,第6、7天上升趋势减缓,最终累计甲烷产量为M-MEC-AD(306.02mL) > MEC-AD(257.11mL),增加了19.02%。可以看出,阴极涂布MOF的M-MEC-AD可以显著提高甲烷产量,这可能由于MOF高孔隙率、大比表面积利于微生物附着和相应酶固定,其较强氧化还原活性提升了电子传递效率,加快了产甲烷菌的生长,从而提高了甲烷产量。

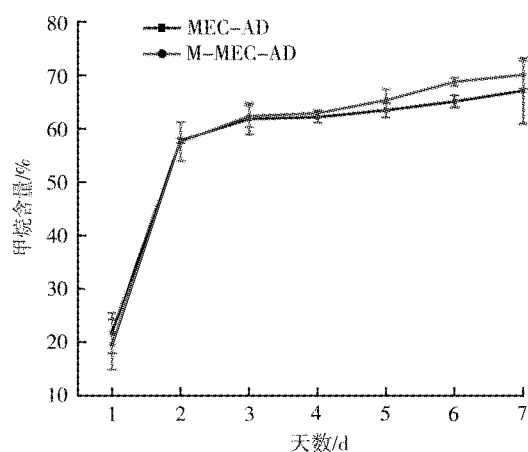


图1 甲烷含量变化情况

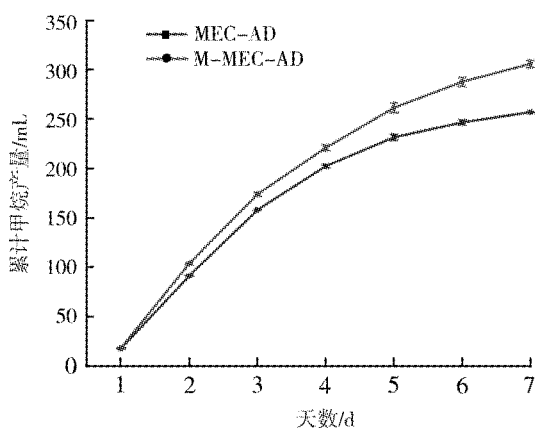


图2 累计甲烷产量变化情况

## 2.2 可溶性蛋白质降解及氨氮变化分析

在厌氧消化过程中,蛋白质的二级结构和一级结构在蛋白酶的存在下发生了变化,并被水解成氨基酸,通过脱氨过程将氨基酸转化为挥发酸和氨,随后利用挥发酸生产甲烷<sup>[7]</sup>,故可溶蛋白质的含量变化可以有效说明产甲烷阶段的底物变化情况。可溶蛋白质降解率变化情况如图3所示,总的来看,可溶蛋白质降解主要集中在第1、2和第3天,MEC-AD和M-MEC-AD这3天降解量分别占整个周期降解量的73.71%和73.83%,说明在前3天内可溶蛋白质已经大部分降解,表明无论是MEC-AD还是M-MEC-AD在可溶蛋白质整个降解周期中,都存在1个蛋白质快速降解的阶段。整个产甲烷周期中MEC-AD和M-MEC-AD的可溶蛋白降解量分别为1930.77mg/L和2052.56mg/L,降解率分别为81.01%和87.91%,M-MEC-AD相较于MEC-AD可溶蛋白降解量增加6.31%,由此可见,阴极涂布MIL-100(Fe)的M-MEC-AD明显提升了可溶性蛋白的利用率,这也与其显著提升甲烷产量的实验结果相对应。

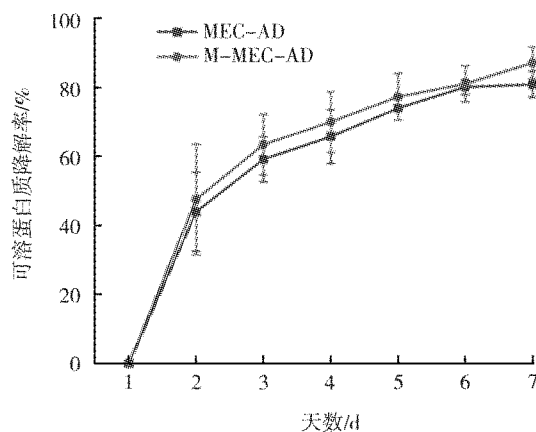


图3 可溶蛋白质降解率变化情况

氨的释放通常用于评估蛋白质降解的水平<sup>[8]</sup>。 $\text{NH}_4^+$ 与磷脂双分子层中的磷酸根结合可以改变细胞膜的通透性和选择性来重新分配营养物质和代谢产物,并在一定程度上起到促进代谢的作用<sup>[9]</sup>。氨浓度 $< 1000\text{mg/L}$ 时,胞外聚合物(EPS)分泌受到刺激,尤其是蛋白质分泌,将会增强生物膜的导电性并降低内阻<sup>[10-11]</sup>。氨氮含量变化情况如图4所示。从图4可知,氨氮含量总体呈上升趋势,且在第1、2、3天有较大的增加,这与蛋白质降解量的变化相一致。在产气周期末,MEC-AD和M-MEC-AD的氨氮含量分别为786.83mg/mL和834.33mg/mL,M-MEC-AD相较于MEC-AD氨氮含量增加6.04%,说明M-MEC-AD可以降解更多的可溶蛋白。结合低浓度氨氮对产甲烷的促进作用和2种处理下M-MEC-AD甲烷产量的增加,可以推测M-MEC-AD在低浓度产生了更多的氨氮,促进了产甲烷菌的生长,对其甲烷产量的提升有重要作用。

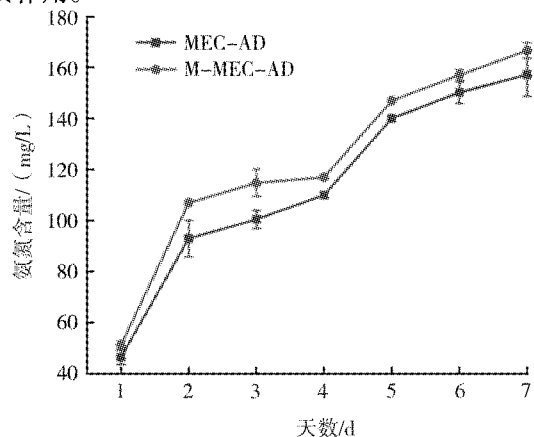


图4 氨氮含量变化情况

### 2.3 挥发酸影响及挥发酸在 COD 中占比分析

VFAs 是厌氧消化过程正常运行的重要中间体<sup>[12]</sup>,出水 VFAs 常被用作评价厌氧消化过程的稳定性和消化性能的重要指标<sup>[13]</sup>。VFAs 的高效氧化可能导致 MEC 中产生更高的甲烷产量<sup>[14]</sup>。与有机物氧化菌和 VFAs 氧化菌相比,产甲烷菌生长相对缓慢,对环境变化的抵抗力较弱,在高有机负荷条件下,产酸菌快速产生 VFAs 和产甲烷菌缓慢消耗 VFAs 之间的不平衡通常会导致 VFAs 的积累、pH 值的降低和产甲烷菌活性的丧失,这是 AD 失败的最常见原因<sup>[15]</sup>。挥发酸在 COD 中占比变化情况如图 5 所示。从图 5 来看,MEC-AD 和 MEC-AD 反应器第 1、2、3 天挥发酸在 COD 中占比较低,这与前 3 天甲烷产量较多相符合;第 4、5、6、7 天,M- MEC-AD 的挥发酸在 COD 中占比明显低于 MEC-AD,结合这期间 MEC-AD 和 M- MEC-AD 甲烷产量的差异,MEC-AD 相对较高的挥发酸占比和相对较低的甲烷产量,说明了积累的挥发酸抑制了甲烷产生,而 M- MEC-AD 挥发酸快速分解并产生了大量甲烷。MEC-AD 和 MEC-AD 的挥发酸占比和甲烷产量二者对比,可以说明 M- MEC-AD 相较于 MEC-AD 可以加快挥发酸的分解和利用,降低全周期挥发酸浓度,从而减轻酸抑制,进而提升甲烷产量。

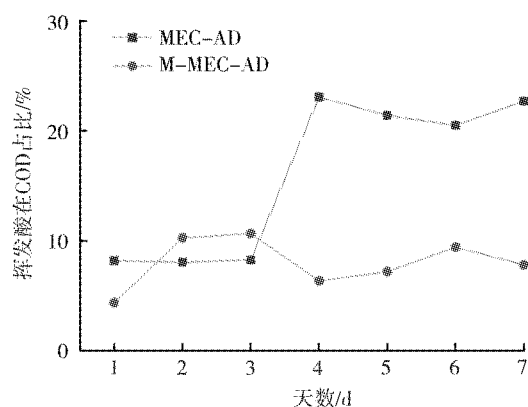


图 5 挥发酸在 COD 中占比变化情况

### 3 结论

(1) 相较于 MEC-AD, M- MEC-AD 在每日甲烷浓度、每日产甲烷量和累计甲烷产量均有显著提升,在整个产甲烷周期结束时,累计甲烷产量提高了 19.02%。

(2) M- MEC-AD 可以有效加快可溶蛋白质的降解,促进氨氮的产生。在整个产甲烷周期结束时 M- MEC-AD 比 MEC-AD 的可溶蛋白降解量增加 6.31%,氨氮含量增加 6.04%。

(3) M- MEC-AD 可以加快挥发酸分解,降低全周期挥发酸浓度,有效减轻酸抑制影响。

### 参考文献

- [1] LOGANBE, CALL D, CHENG S, et al. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter [J]. Environmental Science & Technology. 2008, 42 (23): 8630-8640.
- [2] LIU H, GROT S, LOGAN B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. Environmental Science & Technology. 2005, 39(11): 4317-4320.
- [3] BAEK G, SAIKALY P E, LOGAN B E. Addition of a carbon fiber brush improves anaerobic digestion compared to external voltage application [J]. Water Res, 2021, 188: 116575.
- [4] WANG X T, ZHANG Y F, WANG B, et al. Enhancement of methane production from waste activated sludge using hybrid microbial electrolysis cells - anaerobic digestion (MEC-AD) process - A review [J]. Bioresour Technol, 2022, 346: 126641.
- [5] ZHEN G, LU X, KOBAYASHI T, et al. Promoted electromethanogenesis in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a hybrid biocathode covered with graphite felt (GF) [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1146-1155.
- [6] 何衍英. MIL-100(Fe)基复合材料的制备及其光催化降解四环素的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- [7] RAMSAY I R, PULLAMMANAPPALLIL P C. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry [J]. Biodegradation, 2001, 12(4): 247-257.
- [8] SHEN D S, YIN J, YU X Q, et al. Acidogenic fermentation characteristics of different types of protein-rich substrates in food waste to produce volatile fatty acids [J]. Bioresource Technology, 2017, 227: 125-132.
- [9] SMITH J I, QUESNEL A A, SMART N J, et al. The development of a single-stage growth and indole alkaloid production medium for *Catharanthus roseus* (L.) G. Don suspension cultures [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1987, 9 (8): 466-469.
- [10] BOROLE A P, REGUERA G, RINGEISEN B, et al. Electroactive biofilms: Current status and future research needs [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(12): 4813-4834.
- [11] MARSHALL M J, BELIAEV A S, DOHNALKOVA A C, et al. c-Type cytochrome-dependent formation of U(IV) nanoparticles by *Shewanella oneidensis* [J]. Plos Biology, 2006, 4(8): 1324-1333.

(下转第 15 页)