

磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响

谢文浩¹, 吴晓辉², 明银安¹

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为了提高厌氧消化的产气效率,考察了添加磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响,通过条件优化试验,确定磁铁矿促进产气的最佳粒径及投量;通过对比试验,确定磁铁矿及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对厌氧产甲烷的影响因素;通过加氢试验,确定磁铁矿对产甲烷的促进方式。结果表明,当磁铁矿粒径为 100 ~ 150 nm、投加量为 20 mmol/L (以铁原子计,负荷为 10.3 g Fe_3O_4 /gVS) 时厌氧消化产甲烷效果最佳,累计产甲烷量达到 154 mL,可使产气率提高 51%;磁铁矿并不是通过释放 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 来促进厌氧消化产甲烷过程,而是磁铁矿颗粒作为乙酸钠和二氧化碳还原甲烷菌之间的电子通道,促进了厌氧微生物的种间电子转移,从而提高了甲烷产量。

关键词: 厌氧消化; 磁铁矿; 产甲烷; 种间电子传递

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)19-0007-05

Effect of Magnetite on Methane Production of Anaerobic Digestion

XIE Wen-hao¹, WU Xiao-hui², MING Yin-an¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effect of adding magnetite on methane production of anaerobic digestion was investigated to improve the gas production efficiency. The optimum particle size and dosage of magnetite was determined by conditional optimization tests, the influencing factors of magnetite and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ on anaerobic methane production were determined by comparative tests, and the promotion mechanism of magnetite to methane production was determined by adding hydrogen tests. Results showed that the optimum methane production of anaerobic digestion was achieved when the particle size was 100 – 150 nm and the dosage was 20 mmol/L (measured by iron atom, load of 10.3 g Fe_3O_4 /gVS). The cumulative CH_4 production reached 154 mL, and the gas production rate could be improved by 51%. The anaerobic digestion was not promoted by releasing $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ from magnetite. Instead, magnetite particles acted as electron channels between sodium acetate and carbon dioxide reduction methanogen. It promoted the direct interspecies electron transfer (DIET) of anaerobic microorganisms, which thus increased the yield of CH_4 .

Key words: anaerobic digestion; magnetite; methane production; direct interspecies electron transfer

作为具有环境、能源与生态友好性的综合系统,厌氧消化技术被广泛应用于废水及污泥处理、城市生活垃圾处理、农作物秸秆及畜禽粪便厌氧发酵等方面^[1-2],其在实现低能耗、高效率降解有机物的同时,可产生大量的 CH_4 、 H_2 等生物质能,具有良好的环境、经济效益和发展前景。因此,厌氧发酵技术成为有机废弃物处置的主要选择。厌氧消化是城市污泥有机物稳定的主要有效方法,符合减量化、能源化等概念,然而在实际应用中,厌氧发酵的产气效率并不高,限制了其广泛使用。诸多措施被用来提高厌氧发酵产甲烷效率,如添加微量元素、提高温度等^[3-5],但均不便于实际推广。根本原因在于微生物之间的电子传递效率低,尤其是互营菌(产酸菌)与产甲烷菌之间的电子传递效率低^[6]。厌氧互营氧化需经历3个步骤,主要由发酵菌、互营菌和产甲烷菌完成。互营产甲烷过程中存在互营菌的种内电子传递和互营菌与产甲烷菌的种间电子传递。种间电子传递包括种间间接电子传递(种间 H_2 /甲酸转移, HIT/FIT)和最新提出的种间直接电子传递(DIET)^[7-10]。近年来研究发现,添加导电矿物材料能够促进厌氧体系中微生物间的电子传递,进而提高体系的甲烷产量^[11-12]。鉴于此,笔者拟添加磁铁矿作为导电材料,进行乙酸钠模拟废水的厌氧消化试验,研究磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响。通过条件优化试验,确定磁铁矿促进产气的最佳粒径及浓度;通过对比试验,确定磁铁矿及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对厌氧产甲烷的影响因素;通过加氢试验,确定高氢气分压对添加磁铁矿的厌氧体系的影响,确定其对产甲烷的促进方式,以期为提高厌氧发酵产气效率及其应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品来源

试验污泥样品取自武汉市某啤酒厂的厌氧反应器,污泥含水率为83.2%,在氮气保护下采集污泥样品,并储存于4℃冰箱中。以 CH_3COONa 为碳源、 NH_4Cl 为氮源、 KH_2PO_4 与 K_2HPO_4 为磷源、 NaHCO_3 提供碱度进行模拟废水的配制,使进水中 $\text{COD}:\text{N}:\text{P}$ 为200:5:1,同时添加Ca、Mg、Co、Mu、Ni、Zn等元素维持微生物的正常生长。试验所用的磁铁矿购自阿拉丁的I140317和I104312。

1.2 磁铁矿对厌氧消化产气的条件优化试验

为了考察不同粒径和浓度磁铁矿对厌氧消化产

甲烷的影响,采用厌氧序批式反应,以250 mL厌氧瓶作为反应器,反应体积为150 mL,污泥浓度控制在0.15 gVS/L左右,乙酸钠浓度为20 mmol/L。分别对粒径为100~150 nm和0.3~1 mm的磁铁矿,在浓度为0、10、20、30、40 mmol/L(以铁原子计,负荷为0.5、1.3、10.3、15.4、20.5 g Fe_3O_4 /gVS)进行试验。厌氧培养操作:充氮气1 h,其中液面上充气40 min、液面下20 min,盖上丁基胶塞及盖子,置于37℃的恒温空气摇床,试验过程中对厌氧反应器产甲烷量进行分析。以上每组试验均运行两个周期,每个周期运行条件相同、时间为17 d。

1.3 磁铁矿与 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 的对比试验

为了研究磁铁矿对厌氧消化的影响机制(到底是磁铁矿本身的影响,还是由于其缓慢分解 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的影响),设计了磁铁矿与 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 的对比试验。根据磁铁矿条件优化试验,以最后液相末端 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度为试验条件,添加磁铁矿与 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 进行乙酸钠的厌氧消化对比试验,采用厌氧序批式反应,其他条件不变,同时进行空白对照试验。

1.4 加氢试验

为了研究厌氧消化产甲烷途径,设计了加氢试验。理论上乙酸裂解产甲烷途径对氢气浓度是不敏感的,而以种间氢转移介导的乙酸互营氧化产甲烷过程对氢气浓度是非常敏感的。通过外源添加氢气改变体系中的氢气浓度,从而验证体系中的产甲烷途径。采用厌氧序批式反应,磁铁矿粒径及浓度选用上述试验产甲烷效果最优组,并向试验组 and 对照组中分别添加0.2 mmol的 H_2 ,其他反应条件不变。

1.5 分析项目与方法

根据《化学品 有机物在消化污泥中的厌氧生物降解性 气体产量测定法》(GB/T 27857—2011)标准,通过测量反应瓶压力来计算厌氧消化的总产气量,气体成分(CH_4 、 H_2 、 CO_2)通过气相色谱仪进行定性和定量分析。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度采用邻菲罗啉紫外分光光度法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 磁铁矿对厌氧消化产气影响的条件优化

添加不同粒径、不同浓度磁铁矿时,厌氧消化累计产甲烷量如图1所示。可以看出,未添加磁铁矿组的产甲烷总量均低于添加磁铁矿各组。在磁铁矿投加量从10 mmol/L提升到40 mmol/L的过程中,乙酸钠厌氧消化产甲烷效果呈现先升高后降低的变

化趋势,其中添加 20 mmol/L 磁铁矿时厌氧消化累计产甲烷量达到最大为 151 mL。而添加 10 mmol/L 的磁铁矿对厌氧消化产甲烷过程并未产生明显的促进作用,其累计产甲烷量为 108 mL,与空白对照组 (100 mL) 相差不大。添加 30 和 40 mmol/L 的磁铁矿时,累计产甲烷量分别为 132 和 113 mL,虽然对厌氧消化产甲烷过程有一定的促进作用,但均少于 20 mmol/L 磁铁矿添加组,可能的原因是投加过多的磁铁矿时,磁铁矿缓慢释放的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 打破了厌氧体系中的异化铁还原平衡,过多的异化铁还原与厌氧微生物争夺碳源,导致厌氧微生物获得碳源的总量减少或获取途径受阻,从而对厌氧消化产甲烷过程产生了抑制。钱风越^[13]发现磁铁矿投加量较少时,磁铁矿作为微生物细胞之间电子转移的渠道增强不足,导致促进效果不佳,但当磁铁矿投加量过高时,磁铁矿的存在会使微生物表面发生团聚现象,形成铁氧化物颗粒层,进一步影响厌氧细菌和有机物的接触,增大了传质阻力,最终导致不良影响,所以向厌氧体系投加磁铁矿的量过低或者过高都不合适。

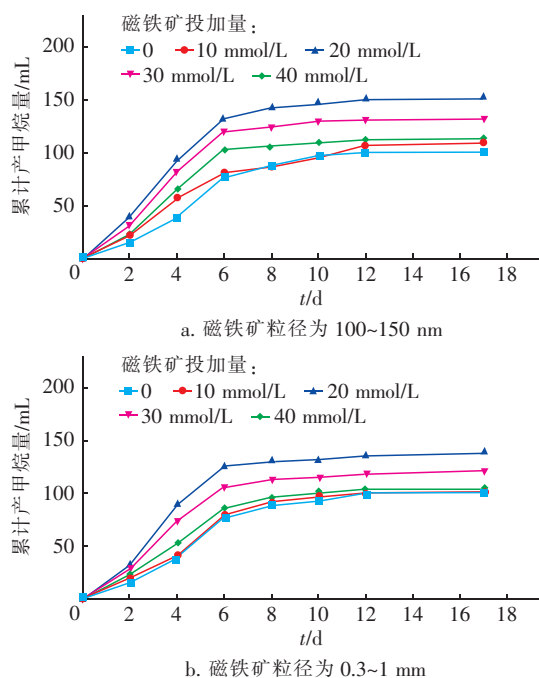


图1 磁铁矿对乙酸钠厌氧消化产甲烷的影响(第1周期)

Fig. 1 Effect of magnetite on CH_4 production by anaerobic digestion of sodium acetate (cycle one)

从甲烷的累计产量变化趋势看,厌氧反应过程一般需经过3个阶段:潜伏阶段、快速反应阶段及平缓阶段。从图1可以看出,各试验组在第2天就已

经开始快速地产生甲烷,而未添加组要到第4~6天时才能进入快速反应阶段。

对比图1(a)和(b)可知,磁铁矿粒径较小组的累计产甲烷量较高。推测是由于磁铁矿粒径越小,则比表面积越大,具有更高的生物利用度,粘附在微生物之间的细胞菌毛的效果就越好,更能发挥出其作为导电体的优势,从而促进微生物之间的电子传递,这与Liu等人^[14]研究发现的纳米级铁氧化物颗粒能连接到微生物之间的导电性菌毛,缓解多红素细胞色素c型的DIET的观点一致。另外,本试验中第2周期的运行效果均略好于第1周期,主要因为第2周期试验是紧跟在第1周期后进行的,产甲烷菌的活性在第1周期内得到激活。磁铁矿粒径为100~150 nm的第2周期累计产甲烷量达到了154 mL,比空白对照组的102 mL提高了51%。综上可知,纳米级粒径磁铁矿的累计产甲烷量要优于毫米级;不同投加量磁铁矿的产甲烷量为:20 mmol/L > 30 mmol/L > 40 mmol/L > 10 mmol/L > 0。其中,磁铁矿粒径为100~150 nm、投加量为20 mmol/L时试验效果最优,累计产甲烷量达到154 mL。

2.2 磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响机制

根据2.1节的试验结果,选用第2周期试验的条件,磁铁矿粒径为50~100 nm、投加量为20 mmol/L的液相末端 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度,即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度分别为16.15和3.51 mg/L,添加磁铁矿与 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 进行乙酸钠的厌氧消化对比试验,并设置空白对照组,结果如图2所示。

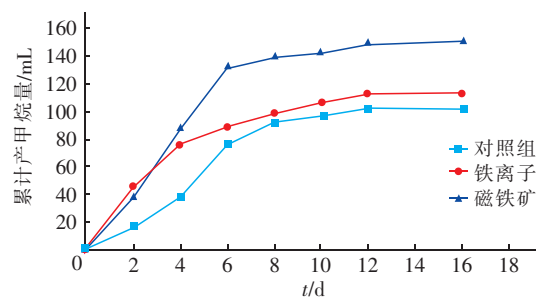


图2 磁铁矿与 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 对厌氧消化产甲烷的影响

Fig. 2 Effect of magnetite and $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ on CH_4 production by anaerobic digestion

由图2可知,磁铁矿和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组的累计甲烷产量均高于对照组,其中磁铁矿投加组高出 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组40 mL以上,由此可以推断磁铁矿促进厌氧消化产甲烷并不是因为缓慢释放的 $\text{Fe}^{2+}/$

Fe^{3+} 导致的。值得注意的是,在反应前 3 d, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组的甲烷产量高于磁铁矿投加组,在第 2 天, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组的累计甲烷产量为 46 mL,而磁铁矿投加组的累计甲烷产量为 37 mL。这可能是因为在反应初期 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对厌氧微生物酶活性有一定的促进作用,可以使其在反应初期迅速被激活,但限制厌氧反应速率的根本因素是电子传递效率而不是酶活性,所以在第 4 天磁铁矿投加组的累计甲烷产量已经超过 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组。最终磁铁矿投加组的累计甲烷产量为 150 mL,比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加组高出 32.7%,比对照组高出 47%。由此可知,磁铁矿对厌氧消化产甲烷有较大的促进作用,而且不是因为其释放 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 促进厌氧反应体系的酶活性导致的。

2.3 厌氧消化产甲烷的途径

乙酸互营氧化产甲烷过程中,只有在乙酸浓度足够高或 H_2 浓度足够低时,乙酸氧化释放电子产生 H_2 的反应在热力学上才是可行的,也就意味着当 H_2 分压变高时,乙酸互营氧化产甲烷过程会受到抑制,只有通过氢营养型产甲烷菌不断消耗 H_2 维持低 H_2 分压 ($<1.01 \text{ Pa}$) 时,才能使乙酸降解持续进行。而种间直接电子传递 (DIET) 不受 H_2 分压的影响。为了研究磁铁矿在种间电子传递的作用机理,通过加氢试验,采用注射器向配好的厌氧瓶顶部空间注射 0.2 mmol H_2 (约为 $0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$),试验结果如图 3 所示。

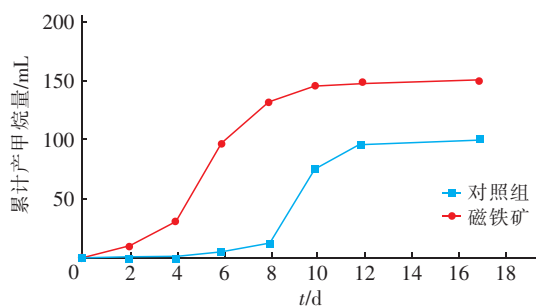


图3 高氢气分压下磁铁矿对厌氧消化产甲烷的影响

Fig.3 Effect of magnetite on CH_4 production by anaerobic digestion under high hydrogen partial pressure

由图 3 可知,当厌氧体系的氢气分压远大于 1.01 Pa 时,未添加磁铁矿作为导电材料时厌氧反应受到极大限制,在前 6 d 内几乎没有甲烷生成,直至第 8 天厌氧体系才开始恢复正常;而投加磁铁矿的厌氧体系虽然在前 2 d 受到高氢气分压的影响,但

是 2 d 后又继续正常产气,最终累计产甲烷量为 149.4 mL ,与之前的试验相当。因为磁铁矿具有良好的导电性,在厌氧微生物种间电子传递过程中,能作为导体在互营菌及产甲烷菌之间进行电子传递。有研究表明^[15],磁铁矿在 DIET 中代替的是细胞色素 c 的作用,使得微生物之间能直接传递电子,而不需要利用其他电子载体(如 H_2 、甲酸等)。乙酸分解生成 H_2 及 CO_2 的标准吉布斯反应能为正,不能自发进行,只能通过产甲烷菌不断分解 H_2 产生 CH_4 来促进反应的进行,因此当氢气分压过大时会抑制反应的进行。Viggi 等人^[11]采用类似的方法证实了丙酸互营氧化产甲烷过程,高 H_2 分压下磁铁矿的存在可以使电子传递方式由种间氢传递变为磁铁矿介导的直接电子传递。据此推断,本试验中磁铁矿作为电子导体,促进了厌氧体系的种间电子传递,而种间电子传递是一种不依赖于 H_2 的直接电子传递模式,并不会因为高氢气分压而导致乙酸生成 H_2 这一步受到限制。

3 结论

① 投加磁铁矿对厌氧消化产甲烷过程有显著的促进作用,而且磁铁矿粒径为纳米级时的累计产甲烷量要优于毫米级。在试验条件下,当磁铁矿粒径为 $100 \sim 150 \text{ nm}$ 、投加量为 20 mmol/L 时促进效果最优, CH_4 累计产量高达 154 mL 。

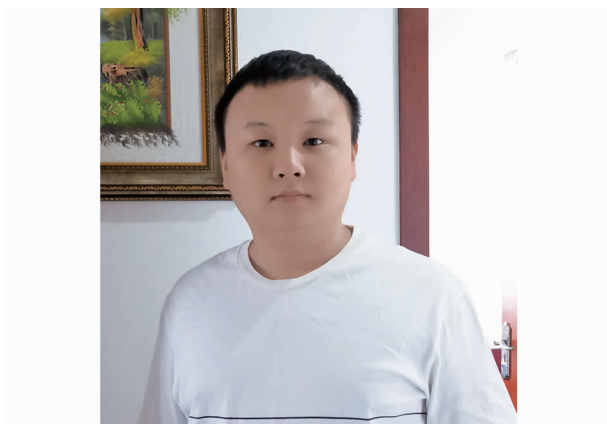
② 磁铁矿对厌氧消化产甲烷的促进,不是因为提高酶活性、增加厌氧生物量从而提高厌氧效率,而可能是促进了厌氧微生物之间的种间电子传递。

③ 在高氢气分压条件下,磁铁矿的添加缩短了产甲烷过程的停滞期,提高了产甲烷速率,而未添加组的乙酸钠降解受到了严重限制,据此确定磁铁矿是通过促进厌氧微生物的种间电子传递来提高厌氧消化产甲烷效率。

参考文献:

- [1] 公维佳,李文哲,刘建禹. 厌氧消化中的产甲烷菌研究进展[J]. 东北农业大学学报,2006,37(6):838-841.
Gong Weijia, Li Wenzhe, Liu Jianyu. Progress of research on methanogens bacteria in anaerobic digestion [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2006, 37(6):838-841 (in Chinese).
- [2] Thauer R K, Kaster A K, Seedorf H, et al. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy

- conservation[J]. Nat Rev Microbiol,2008,6(8):579 – 591.
- [3] Shrestha P M, Rotaru A E, Summers Z M, *et al.* Transcriptomic and genetic analysis of direct interspecies electron transfer[J]. Appl Environ Microbiol,2013,79(7):2397 – 2404.
- [4] 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 Environ Sci,2014,7(1):408 – 415.
- [5] Shin S G, Han G, Lim J, *et al.* A comprehensive microbial insight into two-stage anaerobic digestion of food waste-recycling wastewater[J]. Water Res,2010,44(17):4838 – 4849.
- [6] 郝晓地,周健,王崇臣. 蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析[J]. 中国给水排水,2018,34(13):7 – 13.
Hao Xiaodi, Zhou Jian, Wang Chongchen. Vivianite formed in anaerobic digestion of excess sludge: verification and analysis [J]. China Water & Wastewater,2018,34(13):7 – 13(in Chinese).
- [7] Dang Y, Sun D, Woodard T L, *et al.* Stimulation of the anaerobic digestion of the dry organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with carbon-based conductive materials[J]. Bioresour Technol,2017,238:30 – 38.
- [8] Tao J, Qin L, Liu X, *et al.* Effect of granular activated carbon on the aerobic granulation of sludge and its mechanism[J]. Bioresour Technol,2017,236:60 – 67.
- [9] Dang Y, Holmes D E, Zhao Z, *et al.* Enhancing anaerobic digestion of complex organic waste with carbon-based conductive materials [J]. Bioresour Technol,2016,220:516 – 522.
- [10] Yang Y, Zhang Y, Li Z, *et al.* Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition [J]. J Clean Prod,2017,149:1101 – 1108.
- [11] Viggi C C, Rossetti S, Fazi S, *et al.* Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation[J]. Environ Sci Technol,2014,48(13):7536 – 7543.
- [12] Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2012,109(25):10042 – 10046.
- [13] 钱风越. Fe_3O_4 纳米颗粒对厌氧消化产甲烷过程的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
Qian Fengyue. Effect of Magnetite Nanoparticles on Methanogenesis by Anaerobic Digestion[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2015(in Chinese).
- [14] Liu S, Song H, Wei S, *et al.* Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland – microbial fuel cell systems [J]. Bioresour Technol, 2014,166:575 – 583.
- [15] Wu W, Wu Z, Yu T, *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications[J]. Sci Technol Adv Mater,2015,16(2):023501.



作者简介:谢文浩(1994 –),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。

E – mail:wenhao_xie2012@163.com

收稿日期:2019 – 03 – 18