

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.03.005

O_2 还原生物阴极电催化反应器电压调控启动及除酚

孙丽萍^{1,2}, 莫颖慧^{1,2}, 原婷婷^{2,3}, 姜涛^{4,5}

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 4. 北京联合纵横管理咨询有限公司, 北京 100101; 5. 天津津港石化有限公司, 天津 300191)

摘要: 利用电压调控手段实现 O_2 还原生物阴极和 MnO_x/Ti 多孔阳极的耦合,以构建 O_2 还原生物阴极电催化反应器(BECR),并用于去除苯酚,探讨了电压对反应器启动、阴极微生物群落结构及去除苯酚的影响。电流密度及阴极电势的变化结果表明,在0.7、1、1.3 V电压下BECR均可成功启动;在0.7和1 V电压下BECR的启动周期约为30 d,比1.3 V电压下的启动周期(约60 d)要短;启动成功后BECR阴极可发生 O_2 还原为 H_2O 的反应。对启动成功的BECR阴极微生物群落结构进行分析,发现变形菌门是阴极的优势菌门。当启动电压为0.7 V时,假单胞菌属及短波单胞菌属是实现 O_2 还原反应的主要菌属;当启动电压为1 V时,寡养单胞菌属是实现 O_2 还原反应的主要菌属。相较于1 V电压,在0.7 V电压下启动的BECR阴极具有更高的 O_2 还原菌属丰度。当苯酚进水浓度为2 mmol/L时,在0.7和1 V电压下启动的BECR的TOC去除率分别为 $(49.99\pm0.36)\%$ 和 $(42.10\pm0.28)\%$,能耗分别为1.67和9.55 kW·h/kgTOC,前者具有更高的TOC去除率和更低的能耗。

关键词: O_2 还原生物阴极; 电催化; 电压调控启动; 去除苯酚; 能耗

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)03-0032-08

Voltage Regulation Strategy for Startup of O_2 -reducing Biocathode Electrochemical Reactor and Its Phenol Removal Behavior

SUN Li-ping^{1,2}, MO Ying-hui^{1,2}, YUAN Ting-ting^{2,3}, JIANG Tao^{4,5}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. Beijing Lianhe Zongheng Management Consulting Co. Ltd., Beijing 100101, China; 5. Tianjin Jingang Petrochemical Co. Ltd., Tianjin 300191, China)

Abstract: The voltage regulation strategy was used to realize the coupling of O_2 -reducing biocathode and MnO_x/Ti porous anode to construct an O_2 -reducing biocathode electrochemical reactor (BECR) for phenol removal. The effects of voltage on reactor startup, microbial community composition of the cathode and phenol removal were investigated. The variations of current density and cathode potential

基金项目: 天津市教委科研计划项目(2018KJ199)

通信作者: 莫颖慧 E-mail: moyinghui@sina.com

showed that the BECR could be successfully started at voltages of 0.7 V, 1 V and 1.3 V. The startup period of BECR at voltages of 0.7 V and 1 V was approximately 30 days, which was shorter than that of BECR at 1.3 V (approximately 60 days). The reduction of O₂ to H₂O occurred on the cathode after the startup of BECR. The microbial community composition on the cathode of BECR was analyzed, and *Proteobacteria* was found to be the dominant bacteria phylum on the cathode. *Pseudomonas* and *Brevibacterium* were the main bacterial genera to realize O₂ reduction reaction when the starting voltage was 0.7 V, while *Stenotrophomonas* was the main bacterial genus to achieve O₂ reduction when the starting voltage was 1 V. Compared with the cathode of BECR started at voltage of 1 V, that of BECR started at voltage of 0.7 V had a higher abundance of O₂-reducing bacteria. When the influent concentration of phenol was 2 mmol/L, the TOC removal rates of BECR was (49.99±0.36)% and (42.10±0.28)% at voltages of 0.7 V and 1 V, and the energy consumption was 1.67 kW·h/kgTOC and 9.55 kW·h/kgTOC, respectively. Therefore, the BECR started at voltage of 0.7 V had a higher TOC removal rate and lower energy consumption than that started at voltage of 1 V.

Key words: O₂-reducing biocathode; electrocatalysis; voltage regulation strategy for startup; removal of phenol; energy consumption

阳极氧化技术(AO)依靠阳极在外加电压作用下产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等,将废水中的酚类物质氧化成小分子有机物或CO₂,去除效率高,受到了研究者的广泛关注^[1]。Berenguer等^[2]以SnO₂-Sb-Pt/Ti作为阳极,采用AO技术来降解苯酚,COD去除率高达95%。尽管AO技术具有处理效率高等优点,但是高能耗问题限制了其广泛应用,其能耗目前至少达到几十kW·h/kgDOC^[3]。早期研究主要通过改进阳极材料/构型及优化操作条件等降低AO技术的能耗,近年来研究者们开始通过改进阴极来提高去除效率及降低能耗。其中,电芬顿技术利用碳素材料作为阴极将O₂还原成H₂O₂,进一步与Fe²⁺(游离或固定于电极)反应生成 $\cdot\text{OH}$,可提高污染物去除效率及降低能耗^[4]。Isarain-Chávez等^[5]比较了AO和电芬顿技术对制革厂废水的降解效率,发现电芬顿技术的TOC去除率为71.8%,高于AO技术(64.5%)。Ma等^[6]以炭黑和聚四氟乙烯改性的石墨毡作为阴极,采用电芬顿技术降解亚甲基蓝,脱色效率达到了90%,能耗仅为23.0 kW·h/kgDOC。除了将电芬顿反应与AO进行耦合之外,将生物阴极与AO耦合也受到了关注。Mo等^[7-8]将电化学活性微生物作为阴极催化剂引入AO系统(O₂还原生物阴极电催化反应器,BECR),在阴极上实现了将O₂还原为H₂O,提高了阴极电势,有助于加快阳极 $\cdot\text{OH}$ 的生成,提高染料去除效果并

降低能耗。然而,作为一个对电化学活性微生物生长繁殖有显著影响的因素,电压对BECR启动快慢及含酚废水处理效果的影响尚未得到关注。为此,笔者研究了不同电压下BECR的启动情况,并探讨了电压对BECR启动的调控机制,在此基础上考察了电压对BECR阴极的微生物群落结构及含酚废水处理效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试剂与材料

主要试剂与材料:草酸,50%的硝酸锰溶液,无水硫酸钠,磷酸二氢钠,磷酸氢二钠,氯化铵,苯酚,微孔Ti膜,石墨毡,阳离子交换膜,饱和甘汞电极(SCE,相对于标准氢电极电势为0.242 V)。

主要设备:马福炉,直流稳压电源,蠕动泵。

1.2 BECR的构建

BECR试验装置如图1所示,由阳极室(腔体尺寸为3 cm×5 cm×11.5 cm)、阴极室(腔体尺寸为2 cm×5 cm×11.5 cm)和阳离子交换膜(尺寸为7 cm×13.5 cm)组成。其中,阳极室放置MnO_x/Ti多孔阳极(尺寸为5 cm×11.5 cm×2.7 mm,孔隙率为22.25%),MnO_x/Ti多孔阳极进一步将阳极室分隔成阳极进水腔(厚度为2 cm)和阳极出水腔(厚度为1 cm),MnO_x/Ti多孔阳极通过钼丝引电至外电路。阴极室内放置石墨毡(尺寸为5 mm×5 mm×5 mm),作为微生物载体及导电材料,同时设置SCE作为参

比电极,阴极引电材料为钛丝网。两极之间外加直流电源。

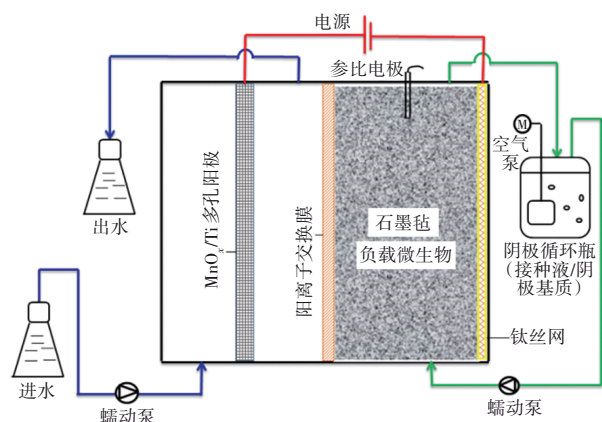


图1 BECR试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of BECR

MnO_x/Ti 多孔阳极采用溶胶-凝胶法制备:将微孔Ti膜置于10%的草酸水溶液中超声30 min,取出用去离子水洗至中性,于室温下晾干;然后将其置于50%的硝酸锰溶液中超声2 h,平稳地提拉出来于室温下晾干;最后将其置于马福炉中进行烧结处理,以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,接着以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$,保温2 h后,在炉内自然冷却,得到 MnO_x/Ti 多孔阳极。在BECR运行初期, MnO_x/Ti 多孔阳极表面会有部分物理吸附的 MnO_x 从电极上脱落,但是两周后脱落大量减少,电极性能趋于稳定,而且这种稳定状态至少可以维持90 d^[9]。

阴极填料石墨毡的预处理方法:将等体积的石墨毡与1 mol/L稀盐酸混合(通过12 mol/L浓盐酸稀释得到),浸泡24 h后用去离子水洗至中性,放入烘箱干燥。

1.3 BECR的电压调控启动及运行

BECR在3种电压下(0.7、1、1.3 V)进行接种并启动。阴极接种源为实验室运行良好的生物电化学系统中的生物阴极出水,将接种源与阴极基质以1:1的体积比混合得到接种液。阴极基质组成如下:2.77 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、11.54 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、1.0 g/L NaHCO_3 、0.31 g/L NH_4Cl 、0.13 g/L KCl 、5 mL/L维生素溶液和12.5 mL/L微量金属元素溶液^[10]。

启动期间,阴极采用间歇运行模式,即阴极循环瓶中的溶液在蠕动泵作用下以10 mL/min的流量

从阴极室下端口流入,从上端口流出并回到循环瓶。阴极循环瓶中设曝气头持续通入空气以保证阴极溶液的溶解氧浓度在7.45 mg/L左右,并置于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴。对反应器阴极每2 d接种1次(即更换阴极循环瓶内的接种液),总共接种7次。此后,当反应器的电流及阴极电势下降时,更换新鲜阴极基质(不含接种源)以维持微生物生长。含酚废水在反应器阳极进行处理,选择苯酚作为模型物质以模拟含酚废水,2 mmol/L苯酚自配水(含15 g/L Na_2SO_4)在蠕动泵作用下以 $250\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ 的流量进入阳极进水腔,经 MnO_x/Ti 多孔阳极处理后从阳极出水腔上端口流出。在启动期内,设置一个外加电压为1 V的纯石墨毡化学阴极电催化反应器(ECR)作为对照,并监测BECR和ECR的电化学性能[电流、阴极电势和循环伏安(CV)曲线]。

BECR启动成功后,研究阴极的微生物群落结构,在阳极水力停留时间为23.8 min(对应阳极流量为 $83.3\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$)的条件下考察电压对含酚废水去除效果及能耗的影响。

1.4 分析测试及计算方法

通过直流稳压电源监测反应器的电流并计算电流密度(以单位阳极面积计算,阳极面积为 50.5 cm^2)。采用数据采集系统(DAQ2213, ADLINK)实时监测阴极与SCE之间的电势差,获得阴极电势。采用16S rDNA扩增子测序技术分析生物阴极的微生物群落结构。采用TOC分析仪测定反应器阳极进、出水中的TOC浓度。

采用断路法测定阴极开路电势,具体操作如下:将反应器断路,每隔5 min用万用表测定阴极与SCE之间的电势差,直至两者电势差稳定(大约1 h),此时获得的电势差即为阴极开路电势。

阴极CV曲线的测试方法:对于BECR的生物阴极,以生物阴极作为工作电极、以置于阳极进水腔体中的 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的铂片为对电极、以置于阴极腔体中的SCE为参比电极构成三电极体系,扫描范围为 $-450\sim 450\text{ mV}$ (以SCE为参比电极,下同),扫描速度为 $1\text{ mV}/\text{s}$,总共扫描4个周期,选用最后一个周期的数据作图;对于石墨毡阴极,同时在曝空气和 N_2 的条件下按照上述方法扫描CV曲线。

能耗(EC)的计算公式如下:

$$\text{EC} = \frac{UI}{Q(\text{TOC}_i - \text{TOC}_p)} \quad (1)$$

式中: U 为外加电压,V; I 为电流,mA; Q 为流量,L/h; TOC_i 与 TOC_p 分别为阳极进水和出水的TOC浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同电压下 BECR 的启动

2.1.1 BECR 的启动过程

不同电压下 BECR 启动过程中电流密度和阴极电势的变化如图2所示。

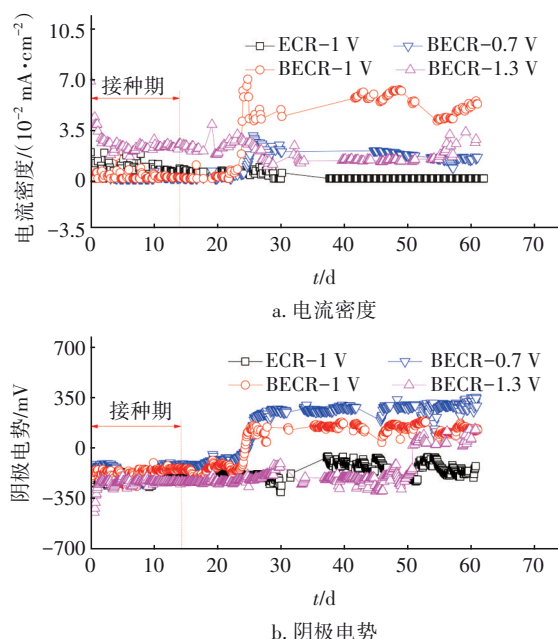


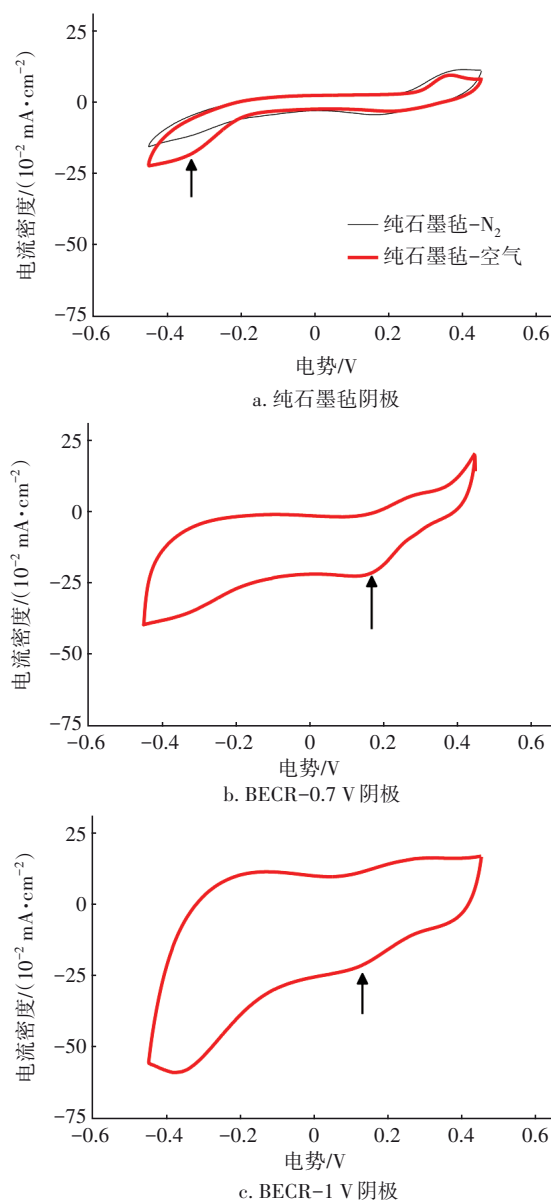
图2 不同电压下 BECR 启动过程中电流密度和阴极电势的变化

Fig.2 Variation of current densities and cathodic potentials during startup of BECR at different voltages

由图2(a)可知,在0.7、1、1.3 V电压下 BECR 的初始电流密度分别为 (0.002 ± 0.001) 、 (0.003 ± 0.001) 和 (0.038 ± 0.005) mA/cm²(取前5 d的均值)。在第25天0.7和1 V电压下 BECR 的电流密度开始增加,至第30天时趋于稳定,此时电流密度分别为 (0.019 ± 0.001) 和 (0.046 ± 0.002) mA/cm²。在1.3 V电压下 BECR 的电流密度则在第55天开始增加,至第60天时达到稳定值 (0.026 ± 0.001) mA/cm²。图2(b)的阴极电势与电流密度变化规律一致,在0.7、1、1.3 V电压下 BECR 的初始阴极电势分别为 (-138.2 ± 29.4) 、 (-180.3 ± 24.9) 和 (-250.0 ± 44.1) mV(取前5 d的均值)。在第25天时0.7和1 V电压下 BECR 的阴极电势开始升高,至第30天时趋于稳定,此时阴极电势分别为 (255.1 ± 0.7) 和 $(133.2 \pm$

8.2) mV。在1.3 V电压下 BECR 的阴极电势则在第52天开始增加,至第55天时趋于稳定,此时阴极电势为 (56.1 ± 20.4) mV。而对照组 ECR 在1 V电压下的电流密度和阴极电势分别在 (0.002 ± 0.001) mA/cm²和 (-196.4 ± 29.1) mV附近波动,无显著增加趋势。由电流密度及阴极电势的变化规律推测,接种一段时间后,在3种电压下 BECR 的阴极均成功附着生长了电化学活性微生物,其中,在0.7和1 V电压下 BECR 历经30 d启动成功,在1.3 V电压下 BECR 历经60 d启动成功。

为进一步验证 BECR 阴极成功附着生长了电化学活性微生物,分析了纯石墨毡阴极及启动后 BECR 阴极的 CV 曲线,如图3所示。



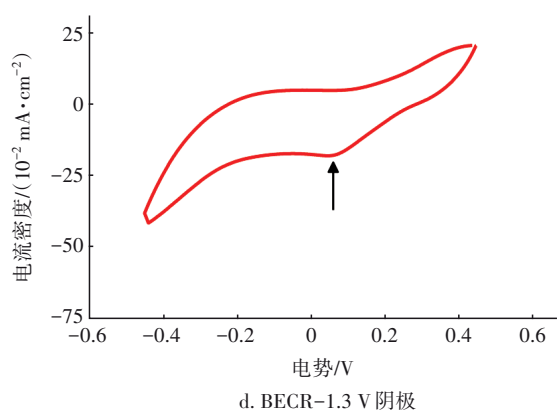


图3 纯石墨毡阴极和不同电压下BECR启动后阴极的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of graphite felt cathode and the cathodes of BECR after startup at different voltages

与曝 N_2 相比,曝空气时纯石墨毡阴极在 -300 mV左右出现一个新的还原峰,这个峰与 O_2 还原生成 H_2O_2 出现的峰一致^[11],说明纯石墨毡阴极可以发生 O_2 还原生成 H_2O_2 的反应。与纯石墨毡阴极曝空气相比,接种并运行60 d后,3种电压下BECR的阴极在 $150\sim 200$ mV之间均出现了一个新的还原峰。而 O_2 还原为 H_2O 的还原峰在 $100\sim 200$ mV左右^[10],由此推测60 d时3种电压下BECR的阴极均能发生 O_2 还原为 H_2O 的反应。由于纯石墨毡本身无法催化 O_2 还原为 H_2O ,图3(b)~(d)的结果进一步说明了60 d后BECR的阴极上生长了电化学活性微生物,实现了 O_2 还原为 H_2O 的阴极反应。由于该反应的标准电极电势高于 O_2 还原生成 H_2O_2 的反应(此为接种前纯石墨毡阴极上发生的反应),BECR的阴极电势在启动后升高,阴极接受电子能力增强,电流也随之增加^[7],这便解释了图2所示BECR启动过程中所发生的现象。

尽管BECR在3种电压下均能成功启动,但是图2的结果表明不同电压下反应器的启动快慢有所区别。该现象在阴极开路电势上同样有所体现。ECR的初始阴极开路电势为 (122.5 ± 3.4) mV,运行60 d过程中无明显增加趋势,根据CV曲线,该阴极电势对应 O_2 还原生成 H_2O_2 的开路电势。0.7和1 V电压下BECR的初始阴极开路电势均在 (107.5 ± 7.1) mV左右,与ECR的阴极开路电势水平接近;在第30天时两者分别增至 (308.9 ± 1.7) 和 (306.2 ± 1.9) mV,第60天时两者分别增至 (368.4 ± 5.1) 和 (335.7 ± 4.9) mV。而1.3 V电压下BECR的阴极开

路电势在第0天和第30天时均为 (121.5 ± 3.2) mV左右,第60天时增至 (298.3 ± 3.3) mV。据报道, O_2 还原生物阴极微生物燃料电池的阴极开路电势(即 O_2 还原为 H_2O 的阴极开路电势)在274.8 mV(以Ag/AgCl为参比电极)左右^[12],与0.7和1 V电压下BECR在第30天以及1.3 V电压下BECR在第60天时的阴极开路电势接近,这表明0.7和1 V电压下BECR在第30天启动成功,1.3 V电压下BECR在第60天启动成功,进一步验证了BECR在0.7和1 V电压下比在1.3 V电压下启动快的结论。

2.1.2 电压对BECR启动的影响机理

1.3 V电压下BECR的启动周期远远长于0.7和1 V电压下的,一方面可能是由于1.3 V电压下BECR接种期的阴极电势过低所造成的,0.7、1、1.3 V电压下BECR接种期稳定的阴极电势分别为 (-138.2 ± 29.4) 、 (-180.3 ± 24.9) 、 (-250.0 ± 44.1) mV(取前5 d的均值)。阴极电势和 O_2 还原电位两者之间的电势差与微生物生长所需的能量有密切关系,两者之间的电势差越大,微生物所能利用的能量就会越多,但当初始阴极电势过低而超过临界电势时,微生物就不能高效地传递电子,从而影响反应器的性能^[13-14]。由此推测,0.7和1 V电压下BECR的阴极电势可以支持微生物获得生长能量,而1.3 V电压下BECR过低的阴极电势则超出了微生物的自我调节能力,阻碍了微生物的生长,使得其启动时间更长。

另一个原因可能是1.3 V电压下BECR阴极产生高浓度的 H_2O_2 影响了微生物的生长。纯石墨毡阴极可以发生 O_2 还原生成 H_2O_2 的反应,而在启动初期,1.3 V电压下BECR产生的电流最大,推测阴极生成的 H_2O_2 过多。过高的 H_2O_2 浓度会对阴极微生物产生毒害作用^[15]。因此,1.3 V电压下BECR中的微生物生长较慢,启动时间更长。

2.2 BECR阴极的微生物群落结构分析

BECR阴极的电化学活性微生物是实现 O_2 还原生成 H_2O 的关键。由于1.3 V电压下BECR的启动周期过长,不利于实际应用,因此只针对0.7和1 V电压下BECR的阴极进行微生物群落结构分析,结果如图4所示。由图4(a)可知,在门水平上,在0.7 V电压下BECR的生物阴极中,变形菌门是优势物种,占比为84.18%;在1 V电压下BECR的生物阴极中,变形菌门和厚壁菌门是优势物种,占比分别为

69.79%和20.16%。目前,变形菌门被广泛报道是O₂还原生物阴极中的优势物种^[16-17],但尚没有研究报道厚壁菌门是O₂还原生物阴极中的优势物种,由此推测在0.7和1 V电压下BECR的阴极中变形菌门是催化O₂还原反应的主要物种。

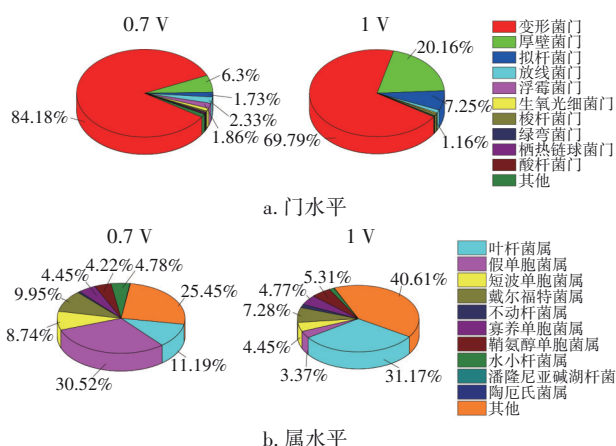


图4 在门水平和属水平上BECR阴极的微生物群落结构

Fig.4 Microbial community of the cathode of BECR at levels of phylum and genus

由图4(b)可知,在属水平上,在0.7 V电压下BECR的生物阴极中,占比前四的菌属为假单胞菌属、叶杆菌属、戴尔福特菌属和短波单胞菌属,占比分别为30.52%、11.19%、9.95%和8.74%;在1 V电压下BECR的生物阴极中,占比前四的菌属为叶杆菌属、戴尔福特菌属、鞘氨醇单胞菌属和寡养单胞菌属,占比分别为31.17%、7.28%、5.31%和4.77%。其中,假单胞菌属和短波单胞菌属均被报道具有催化O₂还原为H₂O的能力^[12,18-20]。寡养单胞菌属在Zhang等^[21]和Xu等^[22]研究的还原O₂生物阴极中也被检出,占比分别为5.45%和14.2%。叶杆菌属和戴尔福特菌属则被发现是好氧反硝化菌^[23-24]。鞘氨醇单胞菌属可降解硝基苯,但并没有发现其催化还原O₂的功能^[23]。由此推测在0.7 V电压下BECR的阴极上,占比第一的假单胞菌属和占比第四的短波单胞菌属是催化O₂还原反应的主要菌属;在1 V电压下BECR的阴极上占比第四的寡养单胞菌属是催化O₂还原反应的主要菌属。相比之下,在门水平上,0.7 V电压下BECR阴极中的变形菌门丰度比1 V电压下的高14.39%;在属水平上,0.7 V电压下BECR阴极中能催化O₂还原反应的菌属丰度比1 V电压下的高34.49%(前者为39.26%、后者为4.77%)。因此推测,与1 V电压下BECR的

阴极相比,0.7 V电压下BECR的阴极生物电化学活性更强,更容易发生O₂还原为H₂O的反应,这与其具有更高的阴极电势和开路电势相一致。

2.3 BECR对苯酚的去除效果

为考察BECR对含酚废水的处理效果,以苯酚作为模型物质,分析了0.7和1 V电压下启动的BECR的TOC去除率和能耗。结果表明,两者的TOC去除率分别为(49.99±0.36)%和(42.10±0.28)%。对BECR施加外电压后,在电场作用下,MnO_x/Ti多孔阳极表面的MnO_x被激发,形成空穴-电子对,空穴与水分子反应生成·OH,从而实现对苯酚的降解和TOC的去除;同时产生的·OH可将MnO_x中的Mn(III)氧化成Mn(IV),而具有强氧化性的Mn(IV)氧化苯酚的同时被还原成Mn(III),并不断地通过Mn(III)/Mn(IV)的转换来降解苯酚^[25]。

1 V电压下BECR的TOC去除率较低,可能是由于其阳极发生了较多的析氧副反应。BECR主要是通过施加外电压使MnO_x/Ti多孔阳极产生·OH来降解苯酚。Mo等^[8]发现随着阳极电势的增加,·OH的生成速率先增大后减小,在阳极电势为914 mV时,MnO_x/Ti多孔阳极的·OH生成速率最大,但当阳极电势进一步升高时,析氧副反应速率加快,导致·OH生成速率下降。而0.7 V和1 V电压下BECR的阳极电势分别为(955.1±7.0)和(1133.2±8.2) mV。因此,阳极电势更高的1 V电压下启动的BECR,其阳极可能会发生较多的析氧副反应,使阳极的·OH浓度减小,TOC去除率下降。

0.7 V电压下启动的BECR能耗为1.67 kW·h/kgTOC,远低于1 V电压下启动的BECR能耗(9.55 kW·h/kgTOC);运行时两者的电流分别为(0.9±0.1)和(3±0.2) mA。根据能耗的计算公式可知,相较于1 V电压下启动的BECR,0.7 V电压下启动的BECR拥有更低的电流和电压以及更高的TOC去除率,使得其能耗更低。

值得一提的是,本研究所开发的BECR能耗远低于文献报道的AO技术能耗。Duan等^[26]以PbO₂作为阳极,采用AO技术降解苯酚,能耗高达1198~3759 kW·h/kgTOC;Andrade等^[27]采用AO技术降解苯酚,能耗达到65.2~102 kW·h/kgCOD。这一方面可能是由MnO_x/Ti多孔阳极的特点所决定的。该电极是一种穿透型电极,其微孔流道内具有较高的流速,能有效促进反应物和产物的对流传质;微孔同

时也增加了催化剂的负载量;再者, MnO_x 中的Mn元素在Mn(Ⅲ)及Mn(Ⅳ)之间的快速转化也有助于促进苯酚的降解^[25]。另一方面可能是由于在BECR阴极实现了 O_2 还原为 H_2O 的反应,取代了目前AO技术常采用不锈钢网作为阴极发生 H_2O 还原为 H_2 的反应,或利用碳素材料作为阴极发生 O_2 还原为 H_2O_2 的反应^[28]。 O_2 还原为 H_2O 的反应具有更高的阴极电势,在标准生物条件下(O_2 分压为 0.2×10^5 Pa,温度为298 K, pH为7)其电极电势为563 mV,高于 H_2O 还原为 H_2 以及 O_2 还原为 H_2O_2 反应的标准生物条件电极电势(分别为-656和3 mV)^[7]。更高的阴极电势使得 MnO_x/Ti 多孔阳极具有更高的阳极电势,从而加快了 MnO_x/Ti 多孔阳极的 $\cdot\text{OH}$ 生成速率,促进了苯酚的降解^[8]。因此,BECR可在较低电压下达到较好的苯酚降解效果,实现了降耗。由此可见,相较于一般的AO技术,BECR在降低能耗方面有较强的优势。

3 结论

① BECR在0.7、1、1.3 V三种电压下均能成功启动,在0.7、1 V电压下BECR的启动周期约为30 d,在1.3 V电压下BECR的启动周期约为60 d。BECR启动后阴极上生长了能够将 O_2 还原为 H_2O 的电化学活性微生物。

② 当启动电压为0.7 V时,假单胞菌属及短波单胞菌属是BECR实现阴极 O_2 还原反应的主要菌属,总占比为39.26%;当启动电压为1 V时,寡养单胞菌属是BECR实现阴极 O_2 还原反应的主要菌属,占比为4.77%。相较于1 V,在0.7 V电压下启动的BECR阴极具有更高的 O_2 还原菌属丰度。

③ 在0.7和1 V电压下启动的BECR的TOC去除率分别为 $(49.99 \pm 0.36)\%$ 和 $(42.10 \pm 0.28)\%$,能耗分别为1.67和9.55 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kgTOC}$ 。相较于1 V,在0.7 V电压下启动的BECR具有更高的TOC去除率和更低的能耗。

参考文献:

- [1] SIRE S I, BRILLAS E, OTURAN M A, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21: 8336-8367.
- [2] BERENGUER R, SIEBEN J M, QUIJADA C, *et al.* Electrocatalytic degradation of phenol on Pt- and Ru-doped Ti/SnO₂-Sb anodes in an alkaline medium [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 394-404.
- [3] MANDAL P, DUBEY B K, GUPTA A K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: drawbacks, challenges and future scope [J]. Waste Management, 2017, 69: 250-273.
- [4] BRILLAS E, SIRE S I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [5] ISARAIN-CHÁVEZ E, DE LA ROSA C, GODÍNEZ L A, *et al.* Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 713: 62-69.
- [6] MA L, ZHOU M H, REN G B, *et al.* A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation [J]. Electrochimica Acta, 2016, 200: 222-230.
- [7] MO Y H, YUAN T T, LIU M X, *et al.* Integrating biocathode into an electrocatalytic reactor to reduce applied voltage to generate hydroxyl radicals for advanced oxidation [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(8): 2487-2496.
- [8] MO Y H, DU M M, YUAN T T, *et al.* Enhanced anodic oxidation and energy saving for dye removal by integrating O_2 -reducing biocathode into electrocatalytic reactor [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126460.
- [9] MO Y H, DU M M, CUI S, *et al.* Simultaneously enhancing degradation of refractory organics and achieving nitrogen removal by coupling denitrifying biocathode with MnO_x/Ti anode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123467.
- [10] 夏雪. 微生物燃料电池阴极非铂催化剂及其催化特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
XIA Xue. Study on Non-platinum Catalyst of Microbial Fuel Cell Cathode and Its Catalytic Properties [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014 (in Chinese).
- [11] MODIN O, FUKUSHI K. Development and testing of bioelectrochemical reactors converting wastewater organics into hydrogen peroxide [J]. Water Science & Technology, 2012, 66(4): 831-836.
- [12] WANG Z J, ZHENG Y, XIAO Y, *et al.* Analysis of oxygen reduction and microbial community of air-diffusion biocathode in microbial fuel cells [J].

- Bioresource Technology, 2013, 144: 74–79.
- [13] TER HEIJNE A, STRIK D P, HAMELERS H V M, *et al.* Cathode potential and mass transfer determine performance of oxygen reducing biocathodes in microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(18): 7151–7156.
- [14] LIANG P, FAN M Z, CAO X X, *et al.* Evaluation of applied cathode potential to enhance biocathode in microbial fuel cells [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, 84(5): 794–799.
- [15] XIA X, SUN Y M, LIANG P, *et al.* Long-term effect of set potential on biocathodes in microbial fuel cells: electrochemical and phylogenetic characterization [J]. Bioresource Technology, 2012, 120: 26–33.
- [16] LYAUTEY E, COURNET A, MORIN S, *et al.* Electroactivity of phototrophic river biofilms and constitutive cultivable bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77 (15): 5394–5401.
- [17] SUN Y M, LIANG P, WEI J C, *et al.* Microbial community analysis in biocathode microbial fuel cells packed with different materials [J]. AMB Express, 2012, 2(1): 21–29.
- [18] ERABLE B, VANDECANDELAERE I, FAIMALI M, *et al.* Marine aerobic biofilm as biocathode catalyst [J]. Bioelectrochemistry, 2010, 78(1): 51–56.
- [19] COURNET A, DELIA M L, BERGEL A, *et al.* Electrochemical reduction of oxygen catalyzed by a wide range of bacteria including Gram-positive [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12 (4): 505–508.
- [20] RIMBOUD M, BARAKAT M, BERGEL A, *et al.* Different methods used to form oxygen reducing biocathodes lead to different biomass quantities, bacterial communities, and electrochemical kinetics [J]. Bioelectrochemistry, 2017, 116: 24–32.
- [21] ZHANG G D, ZHAO Q L, JIAO Y, *et al.* Biocathode microbial fuel cell for efficient electricity recovery from dairy manure [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2012, 31(1): 537–543.
- [22] XU G F, ZHENG X Y, LU Y B, *et al.* Development of microbial community within the cathodic biofilm of single-chamber air-cathode microbial fuel cell [J]. Science of the Total Environment, 2019, 665: 641–648.
- [23] WANG X Y, XING D F, REN N Q. *p*-Nitrophenol degradation and microbial community structure in biocathode bioelectrochemical system [J]. RSC Advances, 2016, 6(92): 89821–89826.
- [24] ZHANG G Y, ZHANG H M, ZHANG C Y, *et al.* Simultaneous nitrogen and carbon removal in a single chamber microbial fuel cell with a rotating biocathode [J]. Process Biochemistry, 2013, 48(5/6): 893–900.
- [25] FANG X, YIN Z, WANG H, *et al.* Controllable oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone by a nano-MnO_x/Ti electrocatalytic membrane reactor [J]. Journal of Catalysis, 2015, 329: 187–194.
- [26] DUAN X Y, MA F, YUAN Z X, *et al.* Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(1): 95–102.
- [27] ANDRADE L S, ROCHA-FILHO R C, BOCCHI N, *et al.* Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1/2): 252–260.
- [28] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 217–261.

作者简介:孙丽萍(1997–),女,湖南隆回人,硕士研究生,研究方向为水处理技术。

E-mail:13975347074@163.com

收稿日期:2020-06-26

修回日期:2020-09-08

(编辑:刘贵春)