

改性石墨毡阳极用于微生物电解产甲烷研究

徐苏云¹, 韩润奇¹, 张雨辰¹, 颜 宁¹, 刘洪波¹, 顾昊楠²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. WLSA 复旦国际高中, 上海 200433)

摘 要: 为缩短微生物电解池(MEC)的启动时间并提高厌氧消化速率,选择针铁矿和活性炭作为修饰材料对石墨毡阳极进行改性(即GF+Fe、GF+AC),在不同电压(0.6、0.8和1.0 V)及不同碳源(葡萄糖和VFAs)条件下对比底物降解速率和甲烷产率。结果表明:GF+Fe的峰值电流最高,可达到3~5 mA,改性阳极反应器各项参数(底物降解速率、甲烷产率)优于未改性阳极反应器;反应第一批次3 d内COD去除率达到70%以上;当电压为0.6~0.8 V时,GF+AC的甲烷产量高于GF+Fe,而在较高电压(1.0 V)下,GF+Fe反应器的甲烷产量是GF+AC反应器的1.3倍,这可能是因为铁还原菌等耗氢微生物活性受抑制而产甲烷菌活性增强,说明产电菌和产甲烷菌之间的协同竞争关系受外部条件变化的影响。总而言之,活性炭和针铁矿改性石墨毡可缩短MEC的启动时间;在1.0 V电压下,GF+Fe的甲烷产量最多,且对丙酸和丁酸的降解效果相对更好。

关键词: 微生物电解池; 改性石墨毡阳极; 针铁矿; 活性炭; 直接电子传递

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0056-06

Application of Modified Graphite Felt Anode in Microbial Electrolysis Cell for Methane Generation

XU Su-yun¹, HAN Run-qi¹, ZHANG Yu-chen¹, YAN Ning¹, LIU Hong-bo¹,
GU Hao-nan²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. World Leading School Association - High School Affiliated to Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: To reduce the start-up time of the microbial electrolysis cell (MEC) and to promote the anaerobic digestion rate, goethite and activated carbon were utilized to modify the graphite felt anode (denoted as GF+Fe and GF+AC). The effect of modified anode on the substrate degradation rate and the methane yield were investigated under different applied voltages (0.6, 0.8 and 1.0 V) and carbon sources (glucose and VFAs). Results showed that GF+Fe had the highest peak current (3~5 mA), and MECs with modified anodes over-performed the control reactor (regarding substrate degradation rate and methane yield). The COD removal rate in the first batch reached above 70%. The methane yield of GF+Fe was lower than that of GF+AC when the applied voltage was 0.6~0.8 V, and increased to 1.3 times of that of GF+AC when the applied voltage was increased to 1.0 V. The activity of some hydrogenotrophic bacteria (e.g. iron reducing bacteria) might be restrained hence methanogens became dominant in competition under the high voltage. It was indicated that the competition and the synergistic rela-

tionship between electrogenesis bacteria and the methanogen were influenced by the external conditions. The graphite felt anode modified by activated carbon and goethite could reduce the start-up time of MEC. The addition of the goethite had the highest methane production at the voltage of 1.0 V, and the degradation of propionic acid and butyric acid was improved.

Key words: microbial electrolysis cell; modified graphite felt anode; goethite; activated carbon; direct electron transfer

微生物电解池(MEC)能够通过外加电能从有机物降解的过程中获取氢气^[1]。阳极的电活性微生物代谢有机物,释放并传递电子和质子;在外加电压的作用下,电子通过外电路由阳极传递至阴极,可在非生物阴极(如Pt电极)或生物阴极的催化作用下与质子结合生成氢气^[2],或用于还原硫酸盐、硝酸盐、CO₂等化合物,也能合成甲烷^[3]、乙酸盐^[4]、过氧化氢^[5]等。

MEC获取氢气具有一定的局限性,例如实际氢气回收效率不高、易产生甲烷等^[6],因而利用微生物电解池合成甲烷,给研究者提供了一个新的思路。Clauwaert等尝试用无膜微生物电解池处理乙酸钠废水产甲烷,发现产甲烷菌利用阴极产生的H₂还原CO₂产甲烷^[7]。在厌氧体系插入电极并施加一定电压,不但能提高有机物的降解速率,还能使原本热力学上不能自发进行的反应发生。有机质厌氧消化过程中,有一类重要的酸化中间产物即挥发性有机酸(VFAs),且以乙酸、丙酸、丁酸为主;正常条件下,丙酸和丁酸降解为乙酸是非自发反应($\Delta G^0 > 0$),一旦有机负荷过高,易导致中间产物累积,从而抑制产甲烷菌的活性。而在MEC系统中,产甲烷菌可以通过非生物载体(不溶性金属铁、活性炭等)接受电子反应生成甲烷($\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$),从而促进反应的正向进行^[8]。因此,MEC强化厌氧处理工艺的研发,对有机质的资源化利用有重要意义。

活性炭因比表面积大,易吸附代谢过程中的抑制因子,通常作为生物膜载体来加速反应器的启动^[9]。Labarge将GAC直接投入MEC,结果发现可以加速电活性微生物的富集,并能提高微生物产甲烷效率^[10]。针铁矿廉价易得,作为半导体铁氧化物可以增强电极的导电性和加速有机物降解,然而针铁矿改性阳极对MEC的促进效应尚不清楚。笔者设置3组对照试验,即石墨毡(GF)、针铁矿改性石墨毡(GF+Fe)、活性炭改性石墨毡(GF+AC),分

别以葡萄糖和VFAs作为底物,变化不同电压(0.6、0.8和1.0V),探讨针铁矿改性阳极对底物降解速率和甲烷产率的影响及作用机制。

1 试验部分

1.1 修饰电极的制备

将果壳活性炭和针铁矿(新疆哈密)用大量水冲洗,洗去杂质后放入烘箱,120℃下烘干。活性炭和针铁矿研磨并过筛(100目)备用。石墨毡(3.0 cm×3.0 cm)置于浓硝酸中浸泡6 h后用去离子水清洗直至中性,80℃下烘干备用。粉末活性炭和针铁矿各取0.8 g,按照修饰材料、炭黑、聚偏氟乙烯PVDF的质量比为8:1:1混合均匀^[11],加入N-甲基-吡咯烷酮,搅拌6 h至糊状;将混浆滚压在石墨毡上,于120℃烘箱内保持12 h。

1.2 MEC试验装置及启动

单室MEC反应器由250 mL丝口瓶改造而成,反应体系为200 mL,阳极材料分别为GF、GF+Fe、GF+AC,阴极材料为铂负载碳纸(0.5 mg/cm², 3.0 cm×3.0 cm)。用电池测试仪连接阴、阳极使其构成完整的闭合回路。

启动时,接种污泥为实验室驯化的厌氧污泥,污泥浓度(VSS)为2 g/L。反应器以1 g/L的葡萄糖为底物启动,底液配方:碳源、50 mmol/L的PBS溶液、0.1 g/L的MgCl₂、0.1 g/L的CaCl₂、0.13 g/L的KCl、维生素溶液(5 mL/L)和微量元素(10 mL/L)^[12]。MEC初始电压为0.6 V,待反应器趋于稳定后,逐步提升电压至0.8和1.0 V,每个电压连续运行2个周期。反应器每隔3 d换一次培养液,每日取样检测。第二阶段试验以VFAs为碳源(乙酸为500 mg/L、丙酸为600 mg/L、丁酸为600 mg/L),用以验证修饰电极对MEC产甲烷阶段的直接促进机制。主要监测指标包括:反应器电流,水样COD与中间产物VFAs浓度,气体体积及组分。

1.3 数据检测与分析

MEC产生的电流通过电池测试仪同步采集,每

隔 15 min 记录一次。样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析采用 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪进行。电极材料的循环伏安曲线 (CV) 分析使用电化学工作站 (CHI 660D), 采用三电极体系 (以修饰阳极为工作电极、2 cm × 2 cm 铂片电极为对电极、饱和甘汞电极为参比电极), 置于 0.1 mol/L 的铁氰化钾溶液 (pH 值 = 7.2) 中进行测定。其他分析仪器: HACH 消解仪和色度计, Agilent GC7890B VFAs 分析仪, 科创 GC9800 气体成分测定仪。库伦效率根据式 (1) 计算。

$$f(x) = \frac{24 \int_0^t Idt}{FV\Delta COD} \quad (1)$$

式中, I 为恒定电压下的电流, ΔCOD 为时间 t 内的 COD 变化量, F 为法拉第常数 (96 485 C/mol), V 为反应体积。

2 结果与讨论

2.1 修饰电极的性能分析

活性炭和针铁矿修饰电极的 XRD 图谱及改性石墨毡电极的 CV 曲线如图 1 所示。

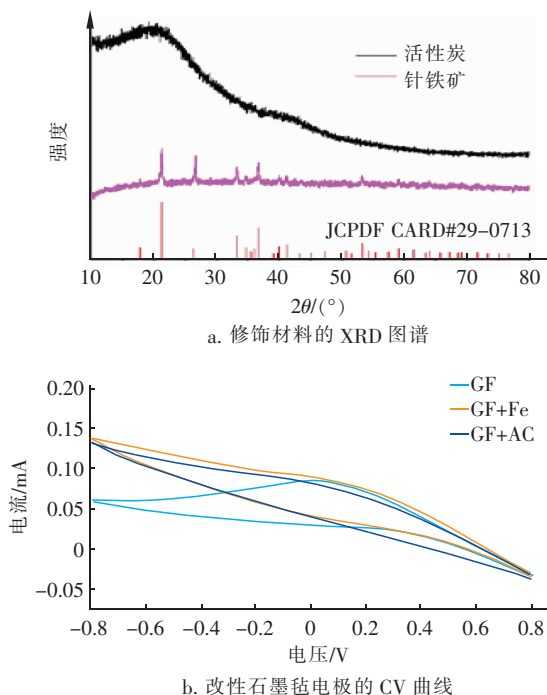


图1 修饰材料的 XRD 图谱及改性石墨毡电极的 CV 曲线

Fig. 1 XRD patterns of modified materials and CV graphs of modified graphite felt anode

由图 1(a) 可以看到, 活性炭在 20° ~ 50° 的范围内有两个不尖锐的漫射峰, 说明使用的椰壳活性炭为无定型活性炭。通过比对标准 PDF 卡片可知, 针

铁矿衍射峰与纯化相的标准图谱 (JCPDF CARD#29-0713) 完全吻合。对阳极表面改性后, 其电化学性能会发生一定变化, 可用于预测反应器的产电性能。从图 1(b) 可以看出, CV 曲线均没发现明显的氧化峰, 这是碳基材料的典型特征。铁、碳材料修饰之后, CV 曲线波形没有显著变化, 分析可能是因为涂抹的导电材料相对石墨毡碳基材料的比重较小, 因而影响不显著; 但氧化还原电流有明显的提升, 说明导电材料涂抹之后对电极的电子传递速率有一定促进作用^[13]。

2.2 葡萄糖底物在 MEC 中的降解情况

2.2.1 电流变化和 COD 降解

不同电压条件下电流和 COD 浓度的变化见图 2。

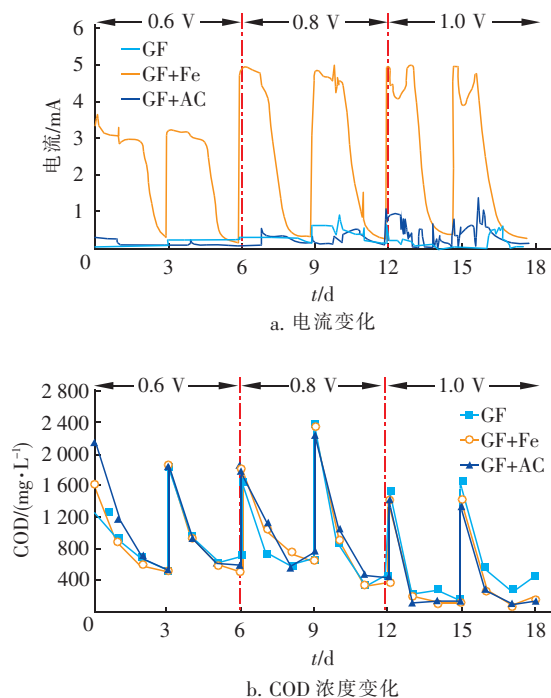


图2 不同电压条件下电流和 COD 浓度的变化

Fig. 2 Change of current density and COD concentration under different applied voltages

电流变化显示, 在更新培养液之后, 基本上所有反应器的电流立刻接近峰值, 且保持一段时间后, 电流随着底物的消化殆尽而缓慢下降。比较而言, GF + Fe 反应器的电流密度最高, 在不同电压下的峰值电流为 3 ~ 5 mA, 而 GF 和 GF + AC 反应器的电流基本低于 1 mA。反应底液均有 50 mmol/L 的 PBS, 3 组反应器的电导率相近; 三组反应器的 COD 降解速率也较为接近, 其中改性电极的降解速率相对较

高。由此可见,电流的显著差异一方面与改性电极的电化学性能相关,另一方面也可能与电极表面富集的电活性微生物相关。比较而言,铁氧化物改性电极易富集铁还原菌等电活性微生物^[14],进而促进产生电流;而活性炭比表面积大,分解产生的小分子物质也很容易被活性炭吸附,形成电子和氢质子传递的阻力,对电流起反作用^[15]。此外还发现,当电压升至1.0 V时,GF+Fe反应器的电流出现先下降再升至峰值的趋势。据研究,有66%的底物电子仍保留在发酵副产品挥发性脂肪酸中^[16]。因而推测第一个峰值可能缘于在高电压下,大部分葡萄糖在12 h内立刻被分解为小分子VFAs;第二个峰值是脂肪酸氧化菌逐渐氧化VFAs的结果。

从图2(b)的COD降解情况可知,随着电压的升高,COD降解率逐步提高,电压为0.6 V时,3 d内COD去除率约为70%;而电压为1.0 V时,COD去除率升至90%以上。根据计算可得,GF+Fe反应器的库伦效率最高(~16%)。

2.2.2 中间产物VFAs的累积情况

VFAs被广泛认为是厌氧过程的指示剂,这缘于其是产甲烷前的中间体。葡萄糖酸化反应的中间产物以乙酸为主(最大约为300 mg/L),其次为丙酸和丁酸(最大约为60 mg/L)。整体来看,改性电极组的VFAs累积浓度低于空白组,这与COD降解趋势一致,表明改性电极一定程度上可以促进中间产物的转化。然而当电压逐渐升高之后,GF电极反应器中先后出现丙酸和丁酸的高浓度累积现象,这可能是高电压条件对微生态环境产生影响,从而造成丙酸积累。与此相反,改性电极反应器的波动幅度小,且乙酸、丙酸、丁酸的浓度水平基本上随电压增大而降低,可能是活性炭和铁氧化物改性后,加速了电极表面活性微生物的富集。

2.2.3 产气情况

MEC降解葡萄糖产生气体的主要成分是甲烷和二氧化碳,图3为不同电压下的累积甲烷产量,改性电极反应器的产甲烷量明显高于空白组。对比不同电压条件发现,GF+AC的甲烷产量较为稳定,各周期甲烷产量维持在15~20 mL;研究也发现当电压为0.6~0.8 V时,GF+AC的甲烷产量高于GF+Fe,而当电压增大至1.0 V时,后者的甲烷产量出现大幅提升并反超前者。一方面,石墨毡电极表面负载活性炭可为微生物提供更多附着表面,且对微

生物富集具有一定的选择性。Xu等^[17]研究发现活性炭表面可选择性富集产甲烷菌*Methanosarcina*,其对环境负荷耐性较强;*Methanosarcina*还可直接从导体获得电子将CO₂转化为甲烷^[18],甲烷产率比较稳定。而对于GF+Fe电极,则可能是外界条件变化诱导导电细菌与产甲烷细菌之间协同竞争关系发生了改变。一方面,针铁矿富集的导电细菌能够促进底物降解和电子传递,因此GF+Fe电极的电流密度明显大于GF+AC。另一方面,异化铁还原菌等导电细菌与产甲烷菌之间会对电子供体(乙酸和氢)构成竞争关系:在较低电压条件下,铁还原菌活性较强,在与嗜氢型产甲烷菌的竞争中占据优势,大量有机物被铁还原菌等消耗从而降低了甲烷产量;而当电压增大后,部分铁还原菌活性降低^[19],嗜氢型产甲烷菌逐步在竞争中占主导,甲烷产量上升。在整个试验过程中检测到的氢气浓度极低,这与相关研究的结果相似^[3,20]。

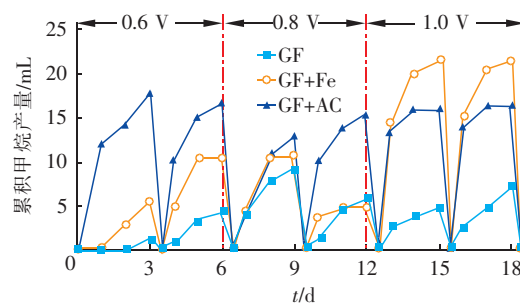


图3 累积甲烷产量

Fig. 3 Cumulative methane production

2.3 VFAs底物在MEC中的降解情况

为验证MECs对中间产物VFAs的降解能力,将底物由葡萄糖更换为VFAs,考察底物降解情况和甲烷产量(见图4)。在厌氧产甲烷体系中,丙酸的代谢利用速率较乙酸和丁酸要低,因此在三者共存的情况下,微生物会优先利用乙酸和丁酸。由图4可见,乙酸的降解速率最快,丁酸次之,而丙酸降解呈现出1~2 d的短期延滞。GF+Fe电极产电依然保持优势,可以达到3.3 A/m²。Yang等^[21]报道,当VFAs(即乙酸、丙酸和丁酸)单独作为MEC基质时,电流密度可分别达到(6.0±0.28)、(1.6±0.14)和(2.5±0.06) A/m²,本研究基本和该趋势一致。

对比三组电极,乙酸在GF+AC反应器中降解速度最快,GF+Fe次之;而GF+Fe对降解丁酸和丙酸有明显的促进作用。这可能源于加入铁后,乙

酸激酶(AK)和磷酸转乙酰酶(PTA)的活性相比空白对照分别提高了2倍和10倍,促进了丙酸向乙酸的转化,为产甲烷菌提供了更加充足的底物。总体而言,铁改性电极(GF+Fe)对VFAs底物降解效果更好。铁改性电极(GF+Fe)的累积产甲烷情况维持在29 mL左右,接近空白组的2倍。表明底物的不同会影响MEC的产甲烷能力,当底物为VFAs时,地杆菌属和产甲烷菌更易建立起一种“电环境互养”关系,从而促进甲烷的产生。

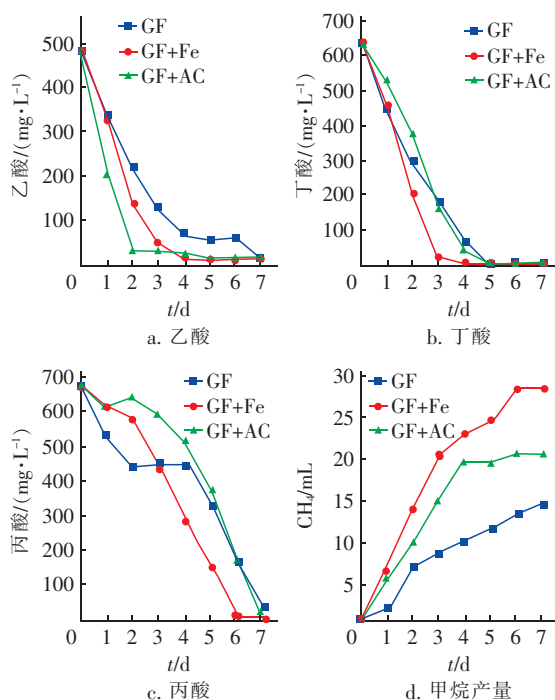


图4 VFAs底物降解与累积甲烷产量

Fig.4 VFAs degradation and methane production

3 结论

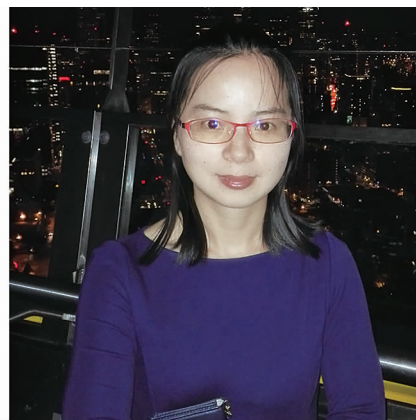
为缩短微生物电解池(MEC)的启动时间并提高厌氧消化速率,选择针铁矿和活性炭作为修饰材料对石墨毡阳极进行改性。结果表明,活性炭改性和针铁矿改性阳极均能提升MEC反应器性能;比较而言,针铁矿改性阳极对提升VFAs的降解能力(特别是丙酸和丁酸)更明显,可能是针铁矿的加入可选择性富集铁还原菌等导电细菌,加快MEC反应器的启动。此外,还发现产电菌和产甲烷菌之间的协同竞争关系受外部环境影响:当电压条件由0.8 V升至1.0 V时,铁改性电极反应器(GF+Fe)的甲烷产量大幅提升并超过活性炭修饰电极(GF+AC),可能是因为部分导电菌活性降低而产甲烷菌在竞争

中占据主导地位;当底物为VFAs时,导电菌属和产甲烷菌更易建立起一种“电环境互养”关系,因此利用MEC降解高浓度VFAs的经济效益更突出。

参考文献:

- [1] Yang Z, Xu X, Guo R, *et al.* Accelerated methanogenesis from effluents of hydrogen-producing stage in anaerobic digestion by mixed cultures enriched with acetate and nano-sized magnetite particles [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 190(1): 132–139.
- [2] 刘洪波, 冷风, 王兴骥, 等. ABR/MFC/MEC除碳脱氮的影响因素分析与优化[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(7): 123–128.
Liu Hongbo, Leng Feng, Wang Xingjian, *et al.* Analysis and optimization of influence factors for simultaneous carbon and nitrogen removal in ABR/MFC/MEC process [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(7): 123–128 (in Chinese).
- [3] Cheng S A, Xing D F, Call D F, *et al.* Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(10): 3953–3958.
- [4] Steinbusch K J, Hamelers H V, Schaap J D, *et al.* Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed cultures [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(1): 513–517.
- [5] Rozendal R A, Leone E, Keller J, *et al.* Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(9): 1752–1755.
- [6] Cusick R D, Bryan B, Parker D S, *et al.* Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 89(6): 2053–2063.
- [7] Clauwaert P, Verstraete W. Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2009, 82(5): 829–836.
- [8] Van Eerten-Jansen M C A A, Heijne A T, Buisman C J N, *et al.* Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: long-term performance and perspectives [J]. *Int J Energy Res*, 2012, 36(6): 809–819.
- [9] Aktas O, Cecen F. Bioregeneration of activated carbon: a review [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2007, 59(4): 257–272.
- [10] Labarge N, Yilmazel Y D, Hong P Y, *et al.* Effect of pre-acclimation of granular activated carbon on microbial e-

- electrolysis cell startup and performance[J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, 113: 20 – 25.
- [11] 赵研,胡筱敏,单士亮. 活性炭涂层电极电吸附除盐性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(3): 30 – 34.
- Zhao Yan, Hu Xiaomin, Shan Shiliang. Renovated electro-absorptive desalination by using activated carbon coating electrodes[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(3): 30 – 34 (in Chinese).
- [12] Luo L, Xu S, Selvam A, *et al.* Assistant role of bioelectrode on methanogenic reactor under ammonia stress[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 217: 72 – 81.
- [13] 樊立萍,徐丹丹. 电化学法改性阳极对MFC性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(5): 628 – 633.
- Fan Liping, Xu Dandan. Effect of electrochemically modified anode on the performance of MFC[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(5): 628 – 633 (in Chinese).
- [14] 余林鹏. 电活性微生物与固体电极间的双向电子转移及其效应研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2016.
- Yu Linpeng. The Bidirectional Electron Transfer between Electroactive Bacteria and Solid Electrodes and Their Environmental Effects[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2016 (in Chinese).
- [15] 崔娅楠. 生物活性炭对MFC发电性能的影响[D]. 大连:大连理工大学, 2009.
- Cui Ya'nan. Influence of Biological Activated Carbon to Electricity Generation Performance in MFC [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [16] Kraemer J T, Bagley D M. Continuous fermentative hydrogen production using a two-phase reactor system with recycle[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3819 – 3825.
- [17] Xu S, He C, Luo L, *et al.* Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 196: 606 – 612.
- [18] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *geobacter sulfurreducens* attached to electrodes[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 69(3): 1548 – 1555.
- [19] 白艳霞. 葡萄糖/秸秆水解液在微生物电解池(MEC)中的强化产氢研究[D]. 郑州:郑州大学, 2015.
- Bai Yanxia. Enhanced Hydrogen Production from Glucose and Corn Stalk Hydrolysate in Microbial Electrolysis Cell[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015 (in Chinese).
- [20] 向元英,杨暖,孙霞,等. 单室微生物电解池强化混合脂肪酸产甲烷[J]. *应用与环境生物学报*, 2016, 22(5): 872 – 877.
- Xiang Yuanying, Yang Nuan, Sun Xia, *et al.* Enhanced methane production from SCFAs wastewater using single-chamber microbial electrolysis cell[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2016, 22(5): 872 – 877 (in Chinese).
- [21] Yang N, Hafez H, Nakhla G. Impact of volatile fatty acids on microbial electrolysis cell performance [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 193: 449 – 455.



作者简介:徐苏云(1983 –), 女, 湖南邵阳人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为水污染控制、生物质资源化、厌氧消化等。

E – mail: xusy@usst.edu.cn

收稿日期: 2017 – 10 – 12