

工艺与设备

微生物电解制氢反应器的并联堆叠放大

李福健, 成少安*

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 基于微生物电解池(MEC)走向实用化的关键技术,研究了多电极组合放大 MEC 的产氢性能和影响因素。启动阶段发现多电池并联的放大 MEC 阳极性能平行性较好。当外加电压为 0.6 V 时, MEC2、MEC4 的氢气产率仅比 MEC1 的最高氢气产率(1.32±0.27) L/(L·d) 低 6.1%, 同时两者的库仑效率和总能量回收率仅比单电池 MEC 的分别低 5.4%、1.8% 和 2.8%、0.9%。电化学阻抗分析实验表明,多电池并联放大 MEC 性能下降主要是由于系统扩散阻抗增大。采用溶液内循环增强内部扰动, MEC2、MEC4 的最大氢气产率分别提高了 29.8%、27.4%。

关键词: 微生物电解池; 制氢; 多组并联; 堆叠放大; 电化学

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0162-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.037

Parallel stack scale-up of microbial electrolysis cell for hydrogen production

LI Fu-jian, CHENG Shao-an*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The amplification of reactor is one of the key factors for the practical application of microbial electrolysis cell (MEC). The hydrogen-production performance and the influence factors for the amplified MEC reactors with multiple electrodes combination are studied. It is found that the parallel stack of multiple electrodes has no obvious negative effect on start-up performance of MEC reactor and the parallelism of anode potential is high in the biofilm growth and stable operation period. When $U_{ap} = 0.6$ V, the hydrogen production rates of both MEC2 and MEC4 are only 6.1% lower than the maximum hydrogen production rate (1.32±0.27) L/L·d of MEC1. Meanwhile the coulombic efficiency and overall energy recovery rate of MEC2 are respectively 5.4% and 1.8% lower than that of MEC1, and that of MEC4 are separately 2.8% and 0.9% lower than MEC1. The experiments by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show that the performance decreases of multi-module in parallel amplified MEC is mainly caused by the augment of the diffusion impedance for the system. The enhanced internal disturbance by circulation in solution can help to increase the highest hydrogen production rates of MEC2 and MEC4 by 29.8% and 27.4%, respectively.

Key words: microbial electrolysis cell; hydrogen production; multi-module in parallel; stack scale-up; electrochemistry

微生物电解池 (microbial electrolysis cells, MEC) 是一种利用阳极产电微生物催化氧化有机物产生电子和质子, 电子和质子传递到阴极并在微小外加电压的作用下发生还原反应产生氢气的新型制氢技术^[1-2]。MEC 实现产氢的理论外加电压为 0.14 V^[3], 远低于电解水制氢的理论外加电压 (1.23 V), 因此, MEC 制氢技术具有远高于电解水制氢的电转化效率^[4-5]。与生物暗发酵制氢相比^[6], MEC 能利用任何生物可降解的基质产生氢气, 且基质的氢气转化率高^[7], 被认为是未来可持续制氢的重要途径之一^[8-9]。目前开发高产氢性能的 MEC 扩大化技术是 MEC 迈向实用化的关键^[10]。

MEC 氢气产率受反应器的结构、是否使用离子交换膜、电解液成分、电极材料和电极间距等多种因素影响^[11-14], 归根到底与 MEC 反应器的内阻有关。研究表明, 减小电极间距是降低 MEC 内阻的有效手段之一。Cheng 等^[15]采用 28 mL 单室 MEC 反应器研究了电极间距对 MEC 产氢性能的影响, 发现当电极间距从 4 cm 减小到 2 cm 时, MEC 氢气产率逐渐增加, 最高达到 17.8 L H₂/L。当电极间距过小时发现阴阳两极的微短路现象, 降低了 MEC 的产氢性能。为了避免电极间的微短路, Hu 等^[16]研发了“阴极-隔膜-阳极”平行堆叠的三明治式紧凑结构, 但织物类隔膜的使用也增加了反应器内阻。Liang

收稿日期: 2017-12-02; 修回日期: 2018-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478414)

作者简介: 李福健 (1988-), 男, 博士生, 从事微生物电化学制氢的研究, lfj_forever@zju.edu.cn; 成少安 (1963-), 男, 博士, 教授, 从事生物质能源和清洁能源开发、环境微生物电化学等研究, shaancheng@zju.edu.cn。

等^[17]通过优化阴阳极布置发现,MEC反应器溶液内阻、极化电阻降低33%以上,而氢气产率提高了118%,达到5.56 L/(L·d)。随后,Heidrich等^[18]以6组电极平行堆叠研制了120 L规模的MEC反应器,并以生活污水来生产氢气,结果表明,外加电压为1.1 V时,MEC所产气体为近乎纯净的氢气,氢气产率可达到0.02 L/(L·d)。这一氢气产率明显低于Escapa等^[19]设计的电极间距为5.7 mm的单室MEC处理生活污水的氢气产率0.3 L/(L·d)(1 V外加电压)。说明当MEC扩大化后,除电极间距影响MEC产氢性能外,可能还有其他因素如电极间距的传质也影响MEC产氢性能。因此,制备高性能扩大化的MEC需要对电极间距和电极组合方式进行优化。

本文中设计搭建了电极表面间距为4 mm的紧凑式单室MEC反应器,研究了电极组合和溶液扰动对扩大化MEC产氢性能的影响,研究结果将为MEC扩大化提供一定的参考。

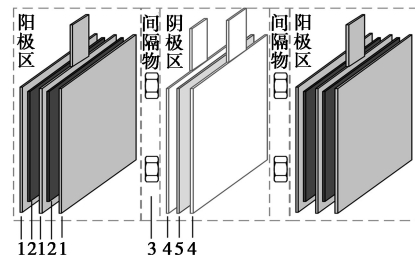
1 实验部分

1.1 MEC反应器结构

本实验中MEC反应器由紧凑式电极结构构成。单电池MEC的电极结构示意图如图1(a)所示,由1个阴极和2个阳极构成,阳极布置在双阳极两侧。阳极材料为碳纤维布,表面喷涂有导电油墨的316L不锈钢网作为集电极,阳极用3块表面喷涂有导电油墨的316L不锈钢网和2块碳布以“不锈钢网-碳布-不锈钢网-碳布-不锈钢网”堆叠方式构成阳极。阴极材料为泡沫镍,316L不锈钢网为集电极,阴极由2片不锈钢网和1片泡沫镍以“不锈钢网-泡沫镍-不锈钢网”堆叠方式构成。单片碳布和泡沫镍的尺寸均为280 mm×150 mm。阴阳电极用9根M6塑料螺杆固定,阴阳极间用塑料螺母作为间隔物,形成的阴阳电极间距为4 mm。单电池MEC的总厚度为(23±1) mm。

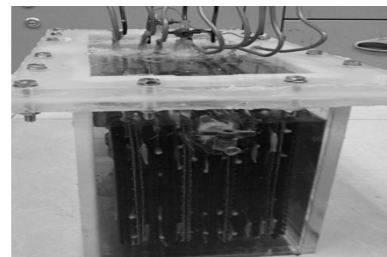
本实验共设置了单电池MEC、2电池并联放大MEC和4电池并联放大MEC,分别记作MEC1、MEC2和MEC4,图1(b)为MEC4的实物图。MEC反应器腔体为长方体,尺寸为长320 mm、高200 mm,宽度根据内置电池数不同。当实际运行时,反应器腔内顶部留有收集气体的缓冲区,MEC1、MEC2和MEC4的有效溶液体积分别为0.9、1.8、3.5 L。阴阳电极用电缆连接并导出,每个反应器腔体内放置一根Ag/AgCl参比电极(MF-2052, BASi)

用于测量电极电位。



1—表面涂油墨的不锈钢网;2—碳布;3—塑料螺母;
4—不锈钢网;5—泡沫镍

(a)单组电极结构示意图



(b)MEC4侧视图

图1 电极结构示意图与反应器MEC4实物图

1.2 MEC的启动和运行

MEC反应器的接种源为体积4.5 L的微生物燃料电池(MFC)出水,该MFC反应器在pH 10的碳酸氢钠缓冲液中长期稳定运行1年以上,基质为1 g/L乙酸钠。MEC反应器2周次加入接种液进行接种,启动外加电压为0.6 V,当连续2批次达到相近稳定电流时认为MEC启动完成。除接种批次外,MEC启动的其他批次均在1 g/L乙酸钠的相同缓冲液体系 and 相同外加电压条件下运行。启动完成后,MEC在含1 g/L乙酸钠的pH 10溶液和0.6 V电压下运行,pH 10溶液由一定比例的50 mmol/L NaHCO₃和NaOH溶液配制,并添加NaCl溶液将缓冲液的电导率调整到10 mS/cm。在每次换液之前均使用氮气吹扫溶液和反应器腔内顶空部分,以除去系统中的氧气。实验在(30±2)℃恒温室内进行。

1.3 分析与计算

MEC反应器的外加电压由直流电源(E3620, Agilent Technologies Inc.)提供。外电路串联0.07 Ω电阻,利用数据采集仪(34970A, Agilent Technologies Inc.)实时采集外电阻两端电压来计算反应器回路电流。反应器顶部集气阀门通过硅胶管与气体测量系统(AER-200, Challenge Technology)连接,实时记录运行时产生的气体体积。

MEC反应器的进、出水的化学需氧量(COD)、产气成分分析均采用标准方法测试。MEC的库仑

效率(C_E)、整体氢气回收率(r_{H_2})、基于电能输入和基质消耗的总能量效率(η_{E+S})、氢气产生速率(Q_{H_2})等性能参数依照 Logan 等^[3]所述方法计算。

2 结果与讨论

2.1 MEC 反应器的启动性能

图 2(a)为 3 组 MEC 反应器的阳极启动曲线,图 2(b)为启动阶段的体积电流密度曲线。从图中可以看出,随着运行时间的增加,3 组反应器的阳极性能变化趋势一致,阳极电位值也相近,均在前 12 h 迅速达到 (-0.19 ± 0.01) V,而后阳极电位逐渐增加达到平台电位 (-0.43 ± 0.02) V(~ 70 h)。3 组 MEC 阳极电位经过 5 周期(~ 180 h)运行,阳极电位平台电位连续 2 周次达到相近值,MEC 启动完成。启动完成后,MEC1、MEC2、MEC4 的平台阳极电位分别为 (-0.47 ± 0.02) V、 (-0.47 ± 0.02) V、 (-0.48 ± 0.01) V。

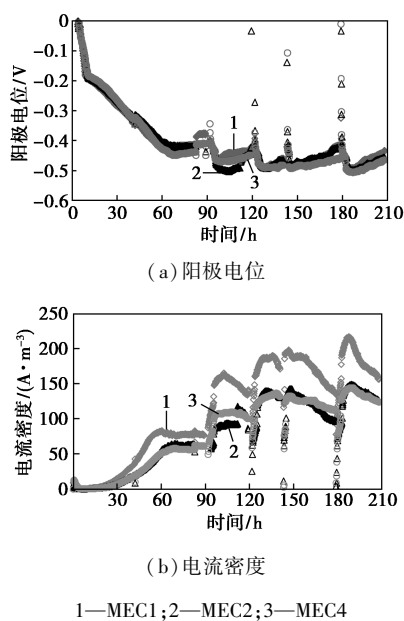


图 2 3 组 MEC 反应器启动阶段的阳极电位曲线和体积电流密度曲线

在第一周期,MEC1 获得的最大体积电流密度为 82.8 A/m^3 ,MEC2、MEC4 的最大体积电流密度分别为 64.4 、 62.4 A/m^3 ,仅为 MEC1 情况下的 77.8% 、 75.4% 。此时电流密度最小的 MEC4 对阳极生物膜极化作用较小,因此获得了最负的阳极电位。3 组反应器在接下来几个周期的变化规律一致,阳极性能与电流密度保持增长。

Cusick 等^[20]研究认为产电微生物的富集过程对大型化 MEC 系统能否成功较为重要。以上结果

表明,使用多组电极并联的方式来扩大 MEC 反应器规模并不会影响到反应器的启动速度和阳极性能。MEC2、MEC4 电流密度的降低可能是由于多组紧凑型结构对传质的影响,以及连接方式造成的内阻增加。

2.2 MEC 反应器稳定运行时的性能

MEC1、MEC2、MEC4 在启动完成后均在 0.6 V 外加电压下稳定运行,图 3 为各组反应器获得的基于溶液体积的体积电流密度、单位溶液体积产气量、库仑效率、氢气回收率、能量回收率和氢气产率等性能参数。

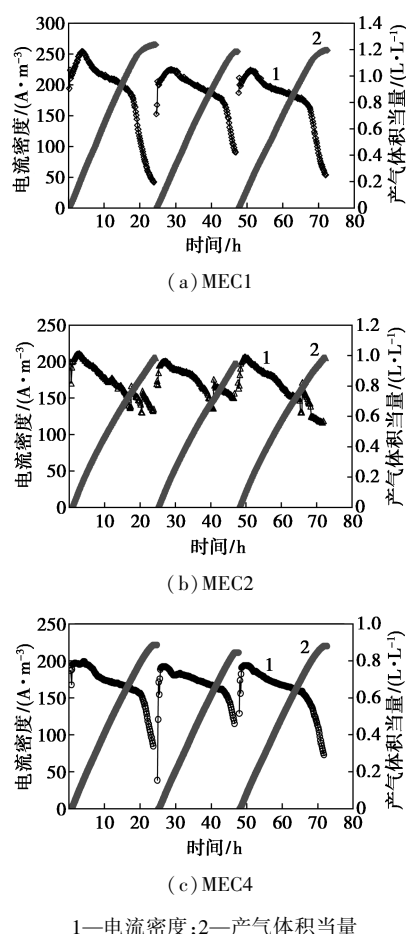


图 3 MEC1、MEC2、MEC4 稳定运行时的体积电流密度和单位容积产气量

3 组反应器使用 pH 10 缓冲液运行,产气中 H_2 体积分数均达到 99% 以上, CH_4 体积分数均低于 0.2% ,剩余气体为少量的 CO_2 。MEC1 获得了最大的体积电流密度为 $(234.6 \pm 14.1) \text{ A/m}^3$,分别高出 MEC2、MEC4 约 13.8% 、 20.1% 。此时,MEC1 获得的周期产气当量为 $(1.21 \pm 0.02) \text{ L/L}$,较 MEC2、MEC4 高出约 24.7% 、 39.1% 。3 组 MEC 每周期的 COD 去除率均维持在 $(81.6 \pm 1.8)\%$,因此电流密度

较低的 MEC 反应器周期时间变长。MEC1 的平均周期时间(选取从完成换液至电流密度降低到 100 A/m^3 时间)为 20.5 h, MEC2、MEC4 分别增加到 22.5、22.8 h。

在同样工况下,表 1 为 3 组 MEC 反应器稳定运行时的性能参数。MEC1 库仑效率、整体氢气回收率、基于电能输入和底物消耗的能量回收率分别达到最大值为 $(87.8 \pm 4.1)\%$ 、 $(46.6 \pm 5.9)\%$ 、 $(42.2 \pm 4.6)\%$ 。MEC2 和 MEC4 的库仑效率较 MEC1 降低了 5.4%、1.8%;整体氢气回收率分别较 MEC1 降低了 4.3%、1.5%;基于电能输入和底物消耗的能量回收率较 MEC1 降低了 2.8%、0.9%。MEC1 获得最优的氢气产率为 $(1.32 \pm 0.27) \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$, MEC2、MEC4 氢气产率分别为 (1.24 ± 0.19) 、 $(1.24 \pm 0.18) \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 低于 MEC1 约 6.1%。以上结果表明, MEC 在多组电极并联后体积电流密度峰值和单位体积产气量均有较明显下降,但由于周期反应时间变长,库仑效率、氢气回收率、能量回收率和氢气产率下降幅度相对较小。

表 1 MEC1、MEC2、MEC4 稳定运行时的性能参数

组别	$C_E/\%$	$r_{\text{H}_2}/\%$	$\eta_{E+S}/\%$	$Q_{\text{H}_2}/(\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$
MEC1	87.8 ± 4.1	46.6 ± 5.9	42.2 ± 4.6	1.32 ± 0.27
MEC2	83.1 ± 4.3	44.6 ± 5.7	41.0 ± 4.4	1.24 ± 0.19
MEC4	86.2 ± 3.8	45.9 ± 5.1	41.8 ± 3.9	1.24 ± 0.18

2.3 MEC 反应器的 EIS 分析及溶液扰动测试

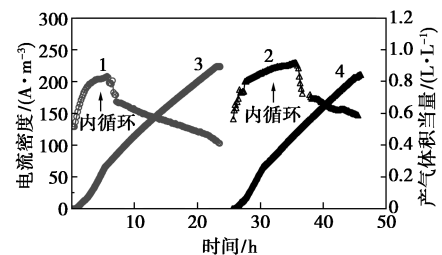
表 2 为采用 Sun 等^[21]使用的等效电路进行 EIS 分析所得系统的欧姆阻抗(R_s)、扩散阻抗(R_d)和电子传递阻抗(R_{ct}),可见 MEC1、MEC2、MEC4 的 R_s 、 R_{ct} 较为接近,差异主要在于 R_d 。说明溶液阻抗、连接工艺以及阳极生物膜的催化性能在电极并联组数增加到 4 组后并没有明显影响。MEC2、MEC4 的 R_d 相比 MEC1 分别增加了 995%、1300%。并且随着多组电极的并联扩大, R_d 在总阻抗的所占比例逐渐增加,由 MEC1 的 13.6% 分别增加到 MEC2、MEC4 的 61.5%、67.1%。结果表明,堆叠式的电极结构会影响电极间基质的传递,电极并联组数增多时,电极表

表 2 3 组 MEC 反应器的欧姆阻抗(R_s)、扩散阻抗(R_d)和电子传递阻抗(R_{ct}) Ω

组别	R_s	R_d	R_{ct}
MEC1	2.30	0.40	0.25
MEC2	2.43	4.38	0.31
MEC4	2.35	5.60	0.39

面基质传递情况进一步恶化,扩散阻抗急剧增大,成为造成系统阻抗增大的主要因素。

为了减弱多组电极并联后对于基质扩散的影响,使用循环量为 0.5 L/h 的蠕动泵(BT100, Longer)对反应器内溶液进行强制溶液内循环。图 4 可见 MEC2、MEC4 在内循环时达到最大体积电流密度分别为 207.7 、 229.9 A/m^3 , 高出无内循环情况下约 35.1%、34.6%, 低于同期 MEC1 的最大电流密度(234.6 A/m^3)约 11.5%、2.0%。增加内循环时,MEC2、MEC4 的氢气产率分别比无内循环的同期情况增加了 29.8%、27.4%, 达到最大的 1.61、1.58 L/(L·d), 较同期 MEC1 的最大产气速率 $1.65 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 低约 2.5%、4.4%。结果表明,增加溶液扰动可明显提高堆叠结构 MEC 的电流密度和氢气产率,有利于提高多组电极并联堆叠放大后的产氢性能。



1—MEC2 电流密度;2—MEC4 电流密度;
3—MEC2 产气体积当量;4—MEC4 产气体积当量

图 4 MEC2、MEC4 在溶液内循环前后的电流密度和产气体积当量曲线图

3 结论

本文中 MEC 单室反应器采用堆叠式的电极结构,阴阳极间距仅为 4 mm,单组电极的 MEC 容积达到 0.9 L,放大后容积随电极组数成倍增长,类似结构在相关文献中未见报道。试验了多组电极并联的堆叠放大方法,发现对 MEC 反应器启动无明显影响,放大 MEC 的阳极性能及相互间平行性较好。

在 0.6 V 稳定运行时,多组电极并联后 MEC 体积电流密度和单位体积产气量均有较明显下降,周期时间变长,MEC2 和 MEC4 的氢气产率分别达到 (1.24 ± 0.19) 、 $(1.24 \pm 0.18) \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 仅比 MEC1 的最高氢气产率 $(1.32 \pm 0.27) \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 低 6.1%, 库仑效率和总能量回收率也仅比单电池 MEC 的分别低 5.4%、1.8% 和 2.8%、0.9%, 说明并联堆叠放大的方式有较高可行性。EIS 测试发现多电池并联后性能的下降低主要是由于系统扩散阻抗的增大,加入

溶液内循环后, MEC2、MEC4 最大氢气产率分别提高了 29.8%、27.4%, 明显提升了多电池并联 MEC 的产氢性能。

参考文献

- [1] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 4317-4320.
- [2] Call D, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 3401-3406.
- [3] Logan B E, Call D, Cheng S, *et al.* Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8630-8640.
- [4] Logan B E. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85: 1665-1671.
- [5] Gil-carrera L, Escapa A, Mehta P, *et al.* Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 130: 584-591.
- [6] Li C, Fang H H. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 37: 1-39.
- [7] Kadier A, Simayi Y, Kalil M S, *et al.* A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas [J]. *Renewable Energy*, 2014, 71: 466-472.
- [8] Liu H, Hu H, Chignell J, *et al.* Microbial electrolysis: Novel technology for hydrogen production from biomass [J]. *Biofuels*, 2010, 1: 129-142.
- [9] Montpart N, Rago L, Baeza J A, *et al.* Hydrogen production in single chamber microbial electrolysis cells with different complex substrates [J]. *Water Research*, 2015, 68: 601-615.
- [10] Escapa A, Mateos R, Martinez E J, *et al.* Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 942-956.
- [11] Tartakovsky B, Manuel M, Wang H, *et al.* High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 672-677.
- [12] Selembo P A, Merrill M D, Logan B E. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190: 271-278.
- [13] Merrill M D, Logan B E. Electrolyte effects on hydrogen evolution and solution resistance in microbial electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191: 203-208.
- [14] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 489-494.
- [15] Cheng S, Logan B E. High hydrogen production rate of microbial electrolysis cell (MEC) with reduced electrode spacing [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 3571-3574.
- [16] Hu H, Fan Y, Liu H. Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious-metal catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 8535-8542.
- [17] Liang D W, Peng S K, Lu S F, *et al.* Enhancement of hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell through anode arrangement optimization [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 10881-10885.
- [18] Heidrich E S, Dolfing J, Scott K, *et al.* Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97: 6979-6989.
- [19] Escapa A, San-martin M I, Mateos R, *et al.* Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 180: 72-78.
- [20] Cusick R D, Bryan B, Parker D S, *et al.* Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 89: 2053-2063.
- [21] Sun D, Cheng S, Wang A, *et al.* Temporal-spatial changes in viabilities and electrochemical properties of anode biofilms [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 5227-5235. ■

空气产品公司完成收购壳牌煤气化技术

5月7日,空气化工产品公司宣布已成功完成收购荷兰壳牌旗下壳牌全球解决方案国际公司的煤气化技术业务,并与壳牌公司建立战略联盟,将渣油气化技术应用于炼油厂。

2018年1月,空气产品公司与壳牌签署收购协议,此次收购包括壳牌的固体(煤炭和生物质)气化专利组合以及渣油和生物质气化专利。具体的财务条款没有披露。

空气产品公司表示,通过此次收购扩大了其合成气体的供应,可为固体(煤和生物质)和液体(精炼厂残留物)提供成套的气体气化装置。

过去50年来,壳牌一直处于气化研究和创新的前沿,有关报告显示壳牌已建成170项气化工艺(SGP)和34个煤气化炉,其中有96个SGP和24个壳牌煤气化工艺气化炉在运营中。

通过此次新战略合作,空气化工产品公司将向炼油行业提供完整的销售气体残余气化设施,并将成为战略性工业气体项目运营合作伙伴。正如在沙特阿拉伯Jazan经济城建设的世界级联合气化/炼油项目所展示的那样,此次合作将充分利用壳牌在液体(渣油)气化领域的技术领先优势。(中化新网)