

同步废水处理及产氢的微生物电解池研究进展

王利勇, 叶晔捷, 徐源, 陈英文, 沈树宝

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 210009)

摘要: 利用微生物电解池产氢是一种环境友好的新技术。本文详细介绍了它的工作原理和特点, 综述了用于微生物电解池的产氢微生物、阴极催化剂、阳极、反应器及操作参数优化的研究进展, 并提出了今后研究的重点, 展望了发展前景。

关键词: 生物制氢; 微生物电解池; 废水处理

中图分类号: TQ035

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0030-04

Progress in microbial electrolysis cell for hydrogen production and simultaneous wastewater treatment

WANG Li-yong, YE Ye-jie, XU Yuan, CHEN Ying-wen, SHEN Shu-bao

(College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Hydrogen production through microbial electrolysis cell is a new environment-friendly technology. In this paper, the principle and characteristics of microbial electrolysis cell are introduced in detail, with the emphasis on the research progress in microbial, cathode catalysts, anode, reactor and the optimization of operating parameters. Furthermore, the efforts that will be made are put forward and its development prospect is also presented.

Key words: biohydrogen production; microbial electrolysis cell; wastewater treatment

当今世界对促进经济和环境协调发展, 实施可持续发展战略已形成共识。寻求可再生的新能源, 已成为人类迫切需要解决的难题。氢气以其清洁、高效、可再生等特点, 将成为 21 世纪应用最为广泛的替代能源之一。传统的制氢技术主要有天然气、煤、重油制氢和水电解制氢等, 然而这些方法需要消耗大量的能源或化石原料, 生产成本普遍较高。因此, 寻找成本低廉、可再生的大规模清洁制氢技术已成为人们研究的热点, 由此诞生了微生物电解池 (Microbial Electrolysis Cell, MEC) 制氢技术。该技术可以利用来源广泛而廉价的废弃生物质甚至高浓度有机废水为原料, 实现废物处理的同时高效产氢, 具有绿色、节能、环保的特点, 符合可持续发展战略的要求, 现已成为一项世界各国竞相开发的高新技术。

1 反应原理及特点

近年来, 国内外科研人员在研究微生物燃料电池 (Microbial Fuel Cell, MFC) 产电^[1-2]的过程中, 发

现将其应用在电解体系下, 降解有机物的同时能够产生氢气, 从而出现了微生物电解池产氢这一新技术^[3-4]。微生物电解池产氢的工作原理如图 1。

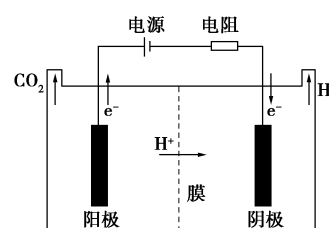


图 1 微生物电解池产氢的工作原理

以乙酸作为底物示例, 在阳极上, 乙酸根离子失去 8 个电子被氧化, 同时产生氢离子, 见反应式(1); 阴极上氢离子得到 2 个电子被还原成氢气, 见反应式(2); 总反应方程式见反应式(3)。



收稿日期: 2009-05-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”)资助项目(2006AA02Z211); 国家“973”项目(2009CB724700); 江苏省自然科学基金项目(BK2006181, BK2007188); 江苏省环保科技项目(2007020)

作者简介: 王利勇(1985-), 男, 硕士生; 沈树宝(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事酶工程、多肽合成、环境工程的研究, 通讯联系人, 025-83587349, zsbshen@njut.edu.cn。

微生物电解池是通过阳极微生物的作用,将溶液中有有机物降解,同时产生氢离子和电子,产生的电子通过位于细胞外膜的电子载体传递到阳极,再经过外电路到达阴极,氢离子通过质子交换膜或直接通过电解质到达阴极,在外加低电压电源的作用下,在阴极上还原为氢气。该方法有如下特点:①原料来源广泛,理论上一切可以被微生物利用的废弃物都能用以产氢^[3]。②清洁高效,无二次污染,具有很高的产氢效率和能量利用率^[5],将为生物质能源利用提供一条新途径。③反应器设计简单,操作条件温和,一般是在常温、常压、接近中性的环境中工作。

影响 MEC 性能的主要因素有微生物、阴极催化剂、阳极、反应器及操作参数优化等,下面就这 4 个方面的研究进展做一评述,以期对微生物电解池的研究进展有一个全面的概括。

2 产氢微生物

MEC 研究中使用的微生物菌种大多为混合菌,相对于纯菌,混合菌抗环境冲击能力强、可利用基质范围广,对微生物电解池的工程实用化有较大的优势^[6]。混合菌是目前微生物电解池研究中最常用的接种形式,这种接种方法对于初级产氢微生物的筛选十分重要。研究者们利用生活污水、污水处理厂的活性污泥以及天然厌氧环境中的污泥接种微生物电解池,都出现了产氢现象,说明接种源中存在直接产氢的微生物,但究竟何种微生物起产氢关键作用并不清楚。此外,接种源不同,富集得到的微生物往往有较大差别。

虽然有文献^[7]报道了采用 16SrDNA 技术对产氢微生物进行鉴定,但是对其基因序列和染色体构成还没有形成统一的认识,还需要进一步研究,已发表的研究成果均是利用厌氧污泥里丰富的混合菌群来提高氢气产率。

3 阴极催化剂

MEC 阴极的主要功能是在催化剂的作用下将电子传递给电子受体,并把质子还原为氢气完成还原半反应。阴极通常采用碳布^[4,8-9]或碳纸^[3,7]为基材,将催化剂涂布或采用电沉积技术附着在阴极上,催化剂可以降低阴极反应的活化能,加快反应速度,降低析氢电势。

目前,MEC 制氢技术在国际上仍处于实验室研究阶段,究其原因,是因为相关研究主要集中在反应器设计方面,对于催化剂的研究比较少。一直以来,

MEC 的阴极主要采用碳载铂为催化剂。此外,研究还发现不锈钢和镍合金也能起到良好的催化效果。

3.1 化学催化剂

Pt 一直被认为是 MEC 制氢技术中最有效的催化剂。Call 等^[4]在外加电压 0.8 V 的条件下,以碳布涂布负载 0.5 mg/cm² 的 Pt/C 为催化剂,获得的氢气产率为 3.12 m³/(m³·d),阴极氢气回收率为 96%,能量回收率为 75%,这是目前为止最大的氢气产率。但是,由于 Pt 催化剂价格昂贵,导致成本较高,因此需要寻找廉价的可替代 Pt 的催化剂。

Tartakovsky 等^[10]用 Pd/Pt(质量分数各占 50%)来代替 Pt 作为催化剂,实验结果表明,相同条件下 Pd/Pt 催化剂与 Pt 的氢气产率相当,这说明 Pd 对析氢反应有较高的催化活性,但是 Pt 的价格是 Pd 的 4 倍,因此,使用 Pd/Pt 作为催化剂可以有效降低成本。

由于过渡金属具有稳定性、经济性、在自然界储量丰富、对微生物低毒等特点,近年来被广泛用作电解水制氢的催化剂。Priscilla 等^[11]首次在 MEC 制氢技术中采用不锈钢和镍合金为催化剂,在外加电压 0.6 V 条件下,最终获得的氢气产率为 0.76 m³/(m³·d),但是反应周期长导致产甲烷菌活跃,因而生成的气体组分中甲烷的浓度较高。他们又在外加电压 0.9 V 条件下以不锈钢为催化剂,氢气产率为 1.5 m³/(m³·d),而相同条件下,以纯 Pt 板为催化剂的氢气产率仅为 0.68 m³/(m³·d),他们推断可能是 MEC 溶液中的硫、氮等引起 Pt 催化剂中毒,导致其催化性能降低。

3.2 生物催化剂

非生物的阴极通常需要催化剂以获得高的氢气产率,但是也相应地增加了成本,降低了操作的可行性。此缺点可以通过用生物阴极代替来克服,即可以用生物来协助阴极反应。Rozendal 等^[12]发现附着在阴极上的微生物可以催化析氢反应的发生,在外加电压 0.7 V 的条件下,在连续流加进料的双室反应器中获得的氢气产率是普通阴极的 8 倍,电流密度是含有铂涂层阴极的 2.4 倍,这说明与 Pt 催化剂相比,生物阴极可以大大降低析氢电势。

4 阳极

目前,MEC 主要采用无腐蚀性的导电材料作为阳极,从阳极的具体形式上可以将阳极分为平板式和填料型 2 种。平板式阳极的缺点是增大阳极面积必须增加反应器体积,其材质多为碳布^[3]或碳

纸^[9,11],也有采用较厚的石墨毡^[13]或石墨刷^[4,14]作为阳极材料。填料型阳极材质多为石墨颗粒^[9,13],在相同阳极室体积下可以增加微生物附着的表面积,从而增大氢气产率。作为微生物附着的阳极,应尽可能地微生物提供较大的附着空间,为微生物提供充足的营养,同时还要将微生物产生的电子和质子迅速传输出去。现有 MEC 阳极材料的研究,除了试图增大微生物的附着面积、提高微生物的附着量外,缺少对提高电子和质子传递的措施研究。

Logan 等^[15]认为用于 MFC 的阳极材料同样可以在 MEC 反应器中应用。Zeikus 等^[16]报道了用石墨阳极固定微生物来增加电流密度,然后用 AQDS、NQ、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe_3O_4 、 Ni^{2+} 来改性石墨作为阳极,结果表明,这些改性阳极产生的电流功率是平板石墨的 1.5 ~ 2.2 倍。Zhang 等^[17]报道了在石墨中加入聚四氟乙烯 (PTFE) 作为 MFC 的阳极,研究表明,PTFE 会引起石墨电极的多孔结构,低含量的 PTFE 使得亲水性的细菌容易附着在电极表面。Cheng 等^[18]将用氨气预处理过的碳布作为 MFC 的阳极,结果表明,预处理过的碳布产生的功率要大于未预处理过的,并且 MFC 的启动时间缩短了 50%。这主要是由于碳布经氨气处理过后,比表面积增加,从而有利于产生电子和质子以及微生物的吸附。

到目前为止,国内外还未见对 MEC 阳极进行改进的报道,因此下一步的研究重点应对 MEC 的阳极进行改进,增加阳极比表面积,以提高微生物的附着量,并在阳极上加入催化剂,以利于电子向电极的迁移。

5 反应器及操作参数优化

5.1 双室

双室 MEC 反应器有一个阴极室和一个阳极室,中间由质子交换膜隔开。细菌在处于厌氧状态的阳极室内生长,通常采用通入氮气的方式驱赶阳极室内残存的氧。其优点是可以抑制阴极、阳极物质的相互扩散,但其缺点是增加了质子扩散的阻力,另外也增加了反应器的成本。

Liu 等^[3]在双室 MEC 反应器中成功地生产出氢气,产率为 $0.37 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。Call 等^[4]认为,膜的作用是为了确保阴极室中含有高的氢气浓度和阻止氢气扩散到阳极室被微生物利用。然而,有研究者^[8,13]报道,在膜存在的情况下,阴极上产生的氢气中仍然会混有阳极上产生的二氧化碳等其他气体;有研究者^[9]发现,膜的存在也不能阻止氢气向阳极

室扩散。Rozendal 等^[19]认为由于用膜把反应器阴极和阳极隔离开,造成了阴极 pH 的上升,由此产生的 pH 梯度是造成电势损失的主要原因。

5.2 单室

由于双室的复杂性,很难进行放大,于是 Hu 等^[20]开发了单室 MEC 反应器,在相同外加电压条件下与 Liu 等^[3]使用的双室相比,获得的氢气产率是双室的 2 倍,电流密度为双室的 3 倍。Call 等^[4]对操作条件进行了优化,在外加电压 0.8 V 的条件下,氢气产率为 $3.12 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,库仑效率为 92%,阴极氢气回收率达到 96%。实验结果表明,单室 MEC 反应器可以获得高的库仑效率和阴极氢气回收率,但装置的长期稳定性和减小甲烷浓度还有待进一步研究。

与双室相比,单室 MEC 反应器具有以下特点:

优点:①阴极和阳极在同一反应室,质子交换膜直接敷在阴极的表面,简化了反应器结构;②减小反应器的内阻,提高了氢气产率;③由于质子交换膜的成本高且易受污染,单室 MEC 反应器可以降低设备费用。

缺点:①阴极产生的氢气会扩散至阳极被产甲烷菌利用,影响氢气产率^[5];②副产物二氧化碳浓度会升高。

5.3 连续流加式

由于间歇式的运行方式具有处理规模小、操作不稳定等特点,Rozendal 等^[13]设计了连续流加式 MEC 反应器,其优点是提高了底物的利用率,同时提高了 COD 的降解率,增加了这一新兴工艺在污水处理中应用的可行性,但其缺点是容易造成阳极微生物的流失。

6 结语和展望

微生物电解池制氢技术具有低能耗、环保等优势,是目前国内外研究的热点。目前国内外对其反应机理和电极制备工艺的研究都取得了长足的进展,但是电极成本还有待进一步降低,氢气产率还不足以达到工业化生产水平,远远无法满足人类对氢的需求,进一步提高氢气产率已迫在眉睫。综合相关文献资料,笔者认为,今后的研究方向主要可归纳为:

(1)研究高效廉价产氢电极的催化剂,提高电子传递速率。

(2)进一步优化反应器的结构。要求结构简单,操作方便,并可以减少传质阻力,以提高产氢量,使

其易与污水处理工艺偶联。

(3) 扩大底物利用范围。不仅依赖于筛选能够降解不同底物的产氢菌株,通过基因工程手段在目标菌株中表达降解不同生物体高分子的酶也是将来一个重要的手段^[21]。

(4) 目前已有研究^[22-24]采用膜技术对氢气进行选择纯化,但是国内尚未见这方面的报道。今后 MEC 制氢的研究重点之一是开发高效氢气纯化技术,从而推动反应-分离-利用一体化系统的实际运用。

随着全球能源短缺及环境问题的日益突出,开发清洁的 MEC 生物制氢技术,其重要意义是毋庸置疑的,其发展前景是令人鼓舞的。我们有理由相信在不远的将来,MEC 生物制氢的产业化生产就会成为现实,该项技术的研究开发及推广应用,将带来显著的经济效益、环境效益和社会效益。

参考文献

- [1] Song T S, Xu Y, Ye Y J, *et al.* Electricity generation from terephthalic acid using a microbial fuel cell[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84(3): 356 - 360.
- [2] 宋天顺,徐源,叶晔捷,等.用于废水处理及产能的微生物燃料电池研究进展[J]. *现代化工*, 2008, 28(4): 23 - 27.
- [3] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(11): 4317 - 4320.
- [4] Call D, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(9): 3401 - 3406.
- [5] Logan B E, Rozendal R A, Hamelers H V M, *et al.* Microbial electrolysis cells (MECs) for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(23): 8630 - 8640.
- [6] 黄霞,梁鹏,曹效鑫,等.无介体微生物燃料电池的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(4): 1 - 6.
- [7] Liu W, Wang A, Ren N, *et al.* Electrochemically assisted biohydrogen production from acetate[J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(1): 159 - 163.
- [8] Cheng S, Logan B E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2007, 104(47): 18871 - 18873.
- [9] Ditzig J, Liu H, Logan B E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)[J]. *Hydrogen Energy*, 2007, 32(13): 2296 - 2304.
- [10] Tartakovsky B, Manuel M F, Neburchilov V, *et al.* Biocatalyzed hydrogen production in a continuous flow microbial fuel cell with a gas phase cathode[J]. *Power Sources*, 2008, 182(1): 291 - 297.
- [11] Priscilla A, Selemboia, Mathew D M, *et al.* The use of stainless steel and nickel alloys as lowcost cathodes in microbial electrolysis cells[J/OL]. *J Power Sources*, 2009, 190(2): 271 - 278.
- [12] Rozendal R A, Jeremiasse A W, Hamelers H V M, *et al.* Hydrogen production with a microbial biocathode[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(2): 629 - 634.
- [13] Rozendal R A, Hamelers H V M, Euverink G J W, *et al.* Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis[J]. *Hydrogen Energy*, 2006, 31(12): 1632 - 1640.
- [14] Wagner R C, Regan J M, Oh S E, *et al.* Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells[J]. *Water Res*, 2009, 43(5): 1480 - 1488.
- [15] Logan B E, Aelterman P, Hamelers B, *et al.* Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5181 - 5192.
- [16] Zeikus G J, Park D H, Lovley D R. Harvesting energy from the marine sediment-water interface: II. Kinetic activity of anode materials[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, 21(11): 2058 - 2063.
- [17] Zhang T, Zeng Y L, Chen S H, *et al.* Improved performances of *E. coli*-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/PtFE anodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(3): 349 - 353.
- [18] Cheng Shaoan, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(3): 492 - 496.
- [19] Rozendal R A, Hamelers H V M, Molenkamp R J, *et al.* Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes[J]. *Water Res*, 2007, 41(9): 1984 - 1994.
- [20] Hu H Q, Fan Y Z, Liu H. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells[J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4172 - 4178.
- [21] 邢新会,张翀.发酵生物制氢研究进展[J]. *生物加工过程*, 2005, 3(1): 1 - 8.
- [22] Horvath R, Orosz T, Balint B, *et al.* Application of gas separation to recover biohydrogen produced by *Thiocapsa roseopersicina* [J]. *Desalination*, 2004, 163(1/2/3): 261 - 265.
- [23] Teplyakov V V, Gassanova L G, Sostina E G, *et al.* Lab-scale bioreactor integration with active membrane system for hydrogen production: Experience and prospects[J]. *Hydrogen Energy*, 2002, 27(11/12): 1149 - 1155.
- [24] Liang T M, Cheng S S, Wu K L. Behavioral study on hydrogen fermentation reactor installed with silicone rubber membrane[J]. *Hydrogen Energy*, 2002, 27(11/12): 1157 - 1165. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室