

综述与专论

# 微生物电解池原理及其在废水处理中的研究进展

高凯拓<sup>1,2</sup>, 华立锋<sup>1</sup>, 陶丽杰<sup>1</sup>, 顾国平<sup>3</sup>, 朱铭<sup>1</sup>, 顾亚萍<sup>1</sup>, 徐向阳<sup>2</sup>

(1.中国联合工程公司, 浙江 杭州 310052; 2.浙江大学, 浙江 杭州 310058; 3.浙江菲达环保科技股份有限公司, 浙江 绍兴 311800)

**摘要:**微生物电解池是一种利用电极表面的氧化还原反应,通过电极与微生物间电子强化微生物代谢的技术。这项创新技术逐渐被国内外研究者所关注,并被用于废水处理及高效产氢方向。本论文主要论述了微生物电解池电极微生物及电子传递机理以及其在废水处理领域的研究进展,并展望了其在该领域的发展方向。

**关键词:**微生物电解池; 原理; 废水处理; 研究进展

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2016)04-0001-04

## PRINCIPLE OF MICROBIAL ELECTROLYTIC CELL AND ITS RESEARCH PROGRESS IN WASTEWATER TREATMENT

GAO Kai-tuo<sup>1,2</sup>, HUA Li-feng<sup>1</sup>, TAO Li-jie<sup>1</sup>, GU Guo-ping<sup>3</sup>, ZHU Min<sup>1</sup>, GU Ya-ping<sup>1</sup>, XU Xiang-yang<sup>2</sup>

(1. China United Engineering Corporation, Hangzhou 310052; 2. Zhejiang University, Hangzhou 310058; 3. Zhejiang Feida Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhuji 311800, China)

**Abstract:** Microbial Electrolysis cell (MEC) is a novel technology which takes advantage of REDOX reaction on the electrode surface, and enhanced microbial metabolism through reinforcement of electron transfer between electrodes and microorganism. This innovative technology was gradually paid attention to by researchers at home and abroad, and was mainly used for wastewater treatment and efficient hydrogen production. In this paper, the microorganisms on MEC electrode and the electron transfer mechanism was discussed. Furthermore, the research progress in the field of wastewater treatment was mentioned, and the development direction was prospected.

**Key words:** Microbial Electrolytic Cell; Principle; Wastewater Treatment; Research Progress

生物电化学系统 (Bioelectrochemical system, BES)最早起源于 Potter(1911)发现大肠杆菌代谢产生电流,但在此后的一个多世纪里因产电效能低而不被人们所关注。近几十年来,能源短缺问题

日益加剧,环境污染问题凸显,在这样的背景下生物电化学系统在研究领域重获生机,相关报道的研究文献数量呈爆发型增长。根据外电路是否外加直流电源,一般可将生物电化学系统分为微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)和微生物电解池(Microbial Electrolysis Cell, MEC)。此外在工业生产领域,微生物脱盐池(Microbial De-

收稿日期:2015-08-12

第一作者简介:高凯拓(1989-),男,浙江杭州人,浙江大学,硕士,主要从事废水微生物处理研究。

salination Cell, MDS)以及微生物电合成(Microbial Electrosynthesis, MES)也逐渐被研究者关注。

## 1 生物电化学系统原理及构造

微生物电解池由阴极室、阳极室、质子交换膜和外电路组成,电极表面附着电活性微生物,其结构如图1所示。

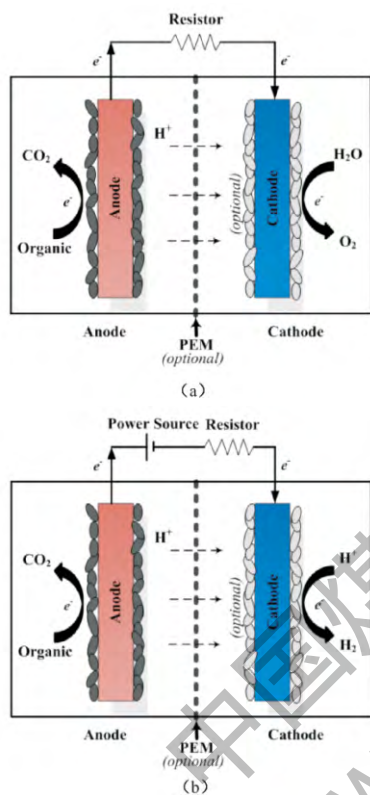


图1 生物电化学系统结构示意图  
(a:微生物燃料电池;b:微生物电解池)

产电微生物附着的电极是微生物电化学系统的核心,电极表面的产电微生物通过胞外电子传递过程(EET)将底物厌氧呼吸产生的电子传递给电极进而通过外电路到达阴极发生还原反应(Lovley et al., 2006)。常见的产电微生物主要有地杆菌属(*Geobacter* sp.)、希瓦氏菌属(*Shewanella* sp.)、脱硫弧菌类(*Desulfovibrio desulfuricans*)、梭菌属(*Clostridium* sp.)、假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)等。

产电微生物电子传递的方式主要包括直接电子传递、介体电子穿梭和纳米导线传递。直接电子传递是指与电极表面直接接触产电微生物,利用细胞膜上细胞色素C将电子传递至电极上;介体电子穿梭是以自身分泌或外加中介体(氧化还原

介体)为载体,完成胞内电子到电极的转运。中介体依赖于其可逆氧化还原特性,主要包括中性红、蒽醌-2-6-二磺酸钠(AQDS)、甲基紫脒、甲基蓝以及 $H_2$ 、 $H_2S$ 、 $Fe^{2+}$ 等(Aulenta et al., 2008; Milliken et al., 2007; Park et al., 2000; Pham et al., 2009; Habermann et al., 1991; Rabaey et al., 2005; Scott et al., 2007)。纳米导线传递,是指产电微生物利用“纳米导线”(微生物表面生长的具有导电性的类似菌毛结构)将电子介导传递到电极(Reguera et al., 2005; Logan et al., 2006)。胞外电子传递过程中,各种传递方式不是单独存在的,而可能是多种传递方式的组合。*Geobacter sulfurreducens*利用鞭毛作为纳米导线进行细胞间的电子传导,由细胞色素COmcZ进行电子由细菌向电极的传输(Lovley et al., 2011; Summers et al., 2010)。*Shewanella*被认为在通过导电菌鞭毛进行细胞与电极间的直接传递的同时,核黄素或黄素腺嘌呤核苷酸(FMN)进行介体电子穿越传递(von Canstein et al., 2008; Gorby et al., 2006; Marsili et al., 2008)。

## 2 微生物电解池处理废水研究

常规生物电化学系统将有机物中储存的化学能通过微生物作用转化成电能,即微生物燃料电池(MFC),目前MFC电极材料以及产电方面的研究仍是相关研究者关注热点(Aulenta et al., 2011)。相比,微生物电解池(MEC)能够在较小直流电源的作用下将阳极有机物中获得的电子传递到阴极,用于还原 $CO_2$ 、 $H^+$ 以及其他电子受体,产生 $CH_4$ 、 $H_2$ 或还原难降解有机物,该工艺相比于纯电化学工艺可节省大量电能,同时通过阳极的催化氧化以及阴极的催化还原实现废水氧化还原过程的分离,提升工艺废水去除效率。目前,利用生物电化学系统处理废水的研究主要集中在卤(氯)代脂肪烃、氯代芳香烃、偶氮燃料等有机污染物降解,硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐等无机物质,以及As、Cr等重金属去除方面。

由于厌氧微生物脱卤呼吸过程依赖电子供体的特性,微生物电化学工艺在强化氯代有机物还原转化方面已有较多报道。Aulenta等(2011)研究发现在阴极电势控制在 $-250$  mV情况下,阴极作为直接电子供体脱氯转化TCE形成cis-DCE及VC,平均去除率可达 $15.5 \pm 1.2 \mu\text{mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,且

脱氯及产甲烷活性随阴极电势降低而增加,在阴极电势 $|\Phi| < 550$  mV 情况下可抑制产甲烷活性。Strycharz 等(2008)研究发现,在电极平衡点位 $-300$  mV 条件下石墨电极可作为 *Geobacter lovleyi* 还原脱氯转化 PCE/TCE 为 DCE 的电子供体, FISH 结果显示 *G. lovleyi* 等功能菌以生物膜的形式附着生长于电极表面。此外,许多研究者结合 MEC 阴极还原与阳极氧化特性实现污染物的彻底矿化,例如 Lohner 等(2011)修复 PCE 污染地下水发现,PCE 还原脱氯产物 cDCE 和乙烯等在阳极被氧化彻底矿化。

在氯代芳香烃降解方面,Chun 等(2013)利用电化学(电压  $1.5\text{--}3.0$  V)强化沉积物中 PCB 生物原位降解强化脱氯效率达  $40\text{--}60\%$ 。Liu 等(2013)发现在电位远低于产氢电位、无氧化还原中介体的情况下,阴极作为直接电子供体强化五氯酚脱氯转化过程。此外,Kong 等(2014)利用连续生物阴极-生物阳极电化学系统降解 4-氯酚,目标污染物脱氯产物可被阳极氧化而彻底矿化,阴极混合光合细菌(PSB)脱氯效率由  $55.0 \pm 2.0\%$  提升至  $78.8 \pm 4.9\%$ 。

在硝基芳烃污染物降解方面,研究者利用 BES 阴极的还原特性强化硝基苯还原转化。Mu 等(2009)在阳极以乙酸作为基质的情况下,利用 BES 阴极去除硝基苯,去除速率可达  $1.29 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ,相比于其他生物工艺其所需基质投加量大大降低。Wang 等(2011)研究发现在  $0.5$  V 外加电压下,电化学体系是开路对照体系的  $2.90$  倍可为厌氧微生物提供电子供体、加快污染物转化速率。Shen 等(2014)利用生物电化学-UASB 反应装置去除对硝基酚(p-NP),在电流密度  $4.71 \text{ A} \cdot \text{m}^{-3}$  条件下目标污染物去除速率达  $6.77 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

在偶氮染料废水处理方面,阴极可为偶氮染料的偶氮键断裂提供电子,进而达到脱色目的(Mu et al., 2009)。Wang 等(2013)采用单室 MEC 生物阴极强化染料去除,由于阴极表面自主富集的产电微生物的催化作用,去除效率提升  $81.7\%$ 。Kong 等(2014)研发新型套筒生物电化学系统用于偶氮燃料  $\text{AO}_7$  的去除,脱色率达到  $98\%$  以上,研究还发现套筒型 BESs 体系通过降低内阻提升去除性能。

在无机污染物去除方面,微生物电解池被用

于硫酸盐、硝酸盐等无机盐的去除(Coma et al., 2013; Zhan et al., 2012)。Coma 等(2013)研究 MEC 用于硫酸盐还原发现,在  $1.4$  V 外加电压条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  去除速率达  $50 \text{ gSO}_4^{2-} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Zhan 等(2012)利用含硝化生物膜阳极、反硝化生物膜阴极的 MEC 强化氮去除,发现在外加电压  $0.4$  V 情况下氮去除率可达  $92.6\%$ 。此外,微生物电解池的还原作用也被用于 Cr、Ni、As 等重金属废水处理(Ma et al., 2008)。

### 3 结论与展望

通过外加电场的作用强化微生物与电极之间的电子传递,微生物电解池可加快微生物的代谢作用。因为这个技术优势,该创新技术在有机废水、无机废水以及含难降解污染物废水方面均具有良好的处理效果。此外,阴极表面可附着的电活性微生物具有良好的催化效果,其催化作用大大强于贵金属催化剂 Ag、Pd 等,可大大降低阴极产氢过电势,也被用于有机废水处理同步高效产氢。目前该工艺研究仍处于起步阶段,关于参数优化、强化机理、电极材料、电极空间结构优化等仍有待深入研究。但是,由于微生物电解池的技术特点,随着研究的进一步深入,该技术在废水处理领域具有很大的发展前景。

### 参考文献

- [1] Lovley DR. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms [J]. Nature Review Microbiology, 2006, 4(7): 497-508.
- [2] Aulenta F, Canosa A, Majone M, et al. Trichloroethene dechlorination and  $\text{H}_2$  evolution are alternative biological pathways of electric charge utilization by a dechlorinating culture in a bioelectrochemical system [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(16): 6185-6190.
- [3] Milliken CE, May HD. Sustained generation of electricity by the spore-forming, Gram-positive, *Desulfitobacterium hafniense* strain DCB2 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 73(5): 1180-1189.
- [4] Park DH, Zeikus JG. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(4): 1292-1297.
- [5] Pham TH, Aelterman P, Verstraete W. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects [J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(3): 168-178.
- [6] Habermann W, Pommer EH. Biological fuel cells with sulphide storage capacity [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991, 35(1): 128-133.

- [7]Rabaey K, Boon N, Hofte M. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells [J]. *J Environmental Science Technology*, 2005, 39(9): 3401–3408.
- [8]Scott K, Murano C. Microbial fuel cells utilising carbohydrates[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(1): 92–100.
- [9]Reguera G, McCarthy KD, Mehta T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. *Nature*, 2005, 435(7045): 1098–1101.
- [10]Logan BE, Hamelers B, Rozendal R A, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181–5192.
- [11]Lovley DR. Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12): 4896–4906.
- [12]Summers ZM, Fogarty HE, Leang C, et al. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria[J]. *Science*, 2010, 330(6009): 1413–1415.
- [13]von Canstein H, Ogawa J, Shimizu S, et al. Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(3): 615–623.
- [14]Gorby YA, Yanina S, McLean JS, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103 (30): 11358–11363.
- [15]Marsili E, Baron DB, Shikhare ID, et al. *Shewanella* Secretes flavins that mediate extracellular electron transfer [J]. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 2008, 105(10): 3968–3973.
- [16]Aulenta F, Tocca L, Verdini R, et al. Dechlorination of trichloroethene in a continuous-flow bioelectrochemical reactor: effect of cathode potential on rate, selectivity, and electron transfer mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8444–8451.
- [17]Strycharz SM, Woodard TL, Johnson JP, et al. Graphite electrode as a sole electron donor for reductive dechlorination of tetrachloroethene by *Geobacter lovleyi*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(19): 5943–5947.
- [18]Lohner ST, Becker D, Mangold K, et al. Sequential reductive and oxidative biodegradation of chloroethenes stimulated in a coupled bioelectro-process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6491–6497.
- [19]Chun CL, Payne RB, Sowers KR, et al. Electrical stimulation of microbial PCB degradation in sediment[J]. *Water Research*, 2013, 47 (1): 141–152.
- [20]Liu D, Lei L, Yang B, et al. Direct electron transfer from electrode to electrochemically active bacteria in a bioelectrochemical dechlorination system[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148: 9–14.
- [21]Kong F, Wang A, Cheng H, et al. Accelerated decolorization of azo dye Congo red in a combined bioanode-biocathode bioelectrochemical system with modified electrodes deployment[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 332–339.
- [22]Mu Y, Rabaey K, Rozendal RA, et al. Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 5137–5143.
- [23]Wang A, Cheng H, Liang B, et al. Efficient reduction of nitrobenzene to aniline with a biocatalyzed cathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10186–10193.
- [24]Kong F, Wang A, Ren HY. Improved 4-chlorophenol dechlorination at biocathode in bioelectrochemical system using optimized modular cathode design with composite stainless steel and carbon-based materials[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 252–258.
- [25]Coma M, Puig S, Pous N, et al. Biocatalysis sulphate removal in a BES cathode[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 218–223.
- [26]Zhan G, Zhang L, Li D, et al. Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 271–277.
- [27]Ma L, Zhang W. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5384–5389.

(上接第 19 页)

浙江优质标准,具体指标如表 2 所示。

表 2 原水水质和出厂水质指标

检测项目	原水	出厂水质	国家标准	浙江优质标准
浑浊度/NTU	35	0.09	1	0.1
锰/(mg/L)	0.28	<0.05	0.1	0.05
总铁/(mg/L)	0.31	<0.05	0.3	0.2
氨氮/(mg/L)	0.35	<0.02	0.5	0.5
亚硝酸盐/(mg/L)	0.04	<0.001	1	1
耗氧量/(mg/L)	2.2	1.06	3	2

## 4 结论与建议

通过工艺分析及实际运行,净水厂的反冲洗废水上清液回流至沉淀池,可以有效提高净水厂的原水利用率;底流排至污泥浓缩池与沉淀池污泥合并处理可以减少污染物排放,值得推广应用。

## 参考文献

- [1]刘辉,许建华.自来水厂排泥水处理的国内外发展概况[J]. *中国给水排水*, 2001, 17(8): 27–29.
- [2]赵斐然.水厂废水水质特征及污染物在流动水体中迁移规律研究[D]. *武汉理工大学*, 2008: 1.
- [3]倪月萍,吴一凡.从钱塘江三江口原水水质分析看水资源保护状况[J]. *城镇供水*, 2011, (3): 65–67.