

常压供氢体系电场强化硫酸盐还原生物-电化学效应研究

徐慧纬, 张旭, 杨姗姗, 李广贺*

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 针对氢气作为电子供体的硫酸盐生物还原速率缓慢的问题, 设计生物电化学强化系统, 采用附加直流电的方式, 强化常压条件下供氢体系的硫酸盐还原过程. $I \leq 1.50$ mA 时, 随着电流的增大, 硫酸盐还原速率增大, 最佳电流强度为 1.50 mA, 平均还原速率是微生物单独作用的 1.7 ~ 2.1 倍. 不同场强条件下电化学与生物学效应不同. 当 $I \leq 1.50$ mA 时, 电化学对生物过程的强化机制可能是电场/磁场促进硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)增殖、提高酶活性及代谢活性. 当 $I > 1.50$ mA 时, SRB 活性受到电场的抑制, 硫酸盐的代谢能力下降; 当满足电势低于 -0.69 V、 H_2 分压为 1.01×10^5 Pa 时, 体系发生以 H_2 为还原剂的电催化还原过程, 但二者共同作用下的硫酸盐还原速率低于 $I = 1.50$ mA 的情况. 因此, 基于能耗成本, 施加低强度直流电场, 利用电化学手段促进微生物的代谢, 是强化常压供氢体系硫酸盐还原的重要途径.

关键词: 氢气; 硫酸盐还原; 直流电; 生物-电化学效应

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1931-06

Bio-electrochemical Effect on Hydrogenotrophic Sulfate Reduction Stimulated by Electrical Field in the Presence of H_2 Under Atmospheric Pressure

XU Hui-wei, ZHANG Xu, YANG Shan-shan, LI Guang-he

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science & Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Microbial sulfate reduction rate is limited with H_2 as electron donor. In order to improve hydrogenotrophic sulfate reduction under normal atmospheric H_2 pressure, a bio-electrochemical system with direct current was designed and performed in this study. Results indicates that sulfate reduction rate (SRR) increases with the augment of current intensity under lower current intensity ($I \leq 1.50$ mA). When optimum current intensity of 1.50 mA is applied, the SRR is 1.7 to 2.1 times higher than that of the control reactor. The synergistic effect of electrochemistry and microbiology on sulfate reduction varies at different current intensity. Under the condition of $I \leq 1.50$ mA, the most probable mechanism of SRR increase is that electric or magnetic field stimulates the proliferation of sulfate-reducing bacteria (SRB) and the activity of the enzymes. When I is higher than 1.50 mA, the activity of SRB is inhibited, resulting in lower reduction rate compared with that at lower current. If controlling the cathode potential lower than -0.69 V and H_2 partial pressure 1.01×10^5 Pa, electro-catalytic sulfate reduction process takes place with H_2 as reductant in this bio-electrochemical system. However, the overall reduction rate is still lower than that when $I = 1.50$ mA is applied, and additionally the energy consumption is much higher. Therefore, electric field of low intensity can enhance hydrogenotrophic sulfate reduction in the presence of H_2 under atmospheric pressure.

Key words: hydrogen; sulfate reduction; direct current; bio-electrochemical effect

我国豫、晋、苏、鲁、皖煤矿开采区高硫酸盐、高硬度矿井水分布广泛, 次生环境问题突出. 富硫酸盐矿井水的合理利用成为解决矿区及其周边水资源短缺和水环境问题的重要途径. 生物法除硫酸盐结合化学软水工艺是目前可选择的经济技术较合理的工艺, 生物法脱硫的第一步是硫酸盐还原过程. 由于矿井排水有机物含量低, 缺乏微生物生长必需的碳源和电子供体, 制约硫酸盐生物还原过程. 与添加有机物^[1~3]相比, $H_2 + CO_2$ 可避免有机物残余导致的二次污染问题, 价廉的合成气(H_2 、 CO_2 、CO 的混合气)为规模化应用提供了可能^[4].

然而, 氢气溶解度仅为 1.6 mg/L (20°C , 1.01×10^5 Pa), 作为电子供体的基质浓度很低成为工艺限制步骤. 为此, 众多研究者通过高压循环扰动(气提式反应器)^[4, 5]、输水性膜无泡曝气^[6, 7]等方式强化 H_2 传质, 但由于材料负荷限制, 气压存在上限, 从而水中氢气溶解度增幅有限; 另一方面, 上述方式能耗大, 运行成本高, 实际应用方面受到极大限制. 为了探讨常压供氢条件下强化硫酸盐生物还原的方法,

收稿日期: 2008-07-30; 修订日期: 2008-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572141)

作者简介: 徐慧纬(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水体污染控制与修复, E-mail: xuhw04@mails.thu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ligh@tsinghua.edu.cn

本实验设计生物-电化学强化系统,研究场强和反应条件对硫酸盐还原的影响,探讨不同场强条件下电化学与生物学效应关系及机制.

1 材料与方法

1.1 实验装置及材料

设计两室型生物-电化学系统(two-chamber bio-electrochemical system,TCBES),如图 1 所示.阴极室与阳极室以质子交换膜 GEFC-105(北京金能燃料电池有限公司)分隔,阴极室为主要反应区,有效体积 650 mL,通过磁力搅拌保持完全混合状态.上部为气室,压力为 1.01×10^5 Pa.阳极室有效容积 150 mL,对照实验采用与图 1 阴极室相同尺寸的单室反应器.恒值电流由 4 节 1.5 V 干电池通过自行设计的电路板提供,可调节和设定具体数值,精度为 0.05 mA.阳极为网状钛镀钌(RuO_2/Ti ,北京恒力钛工贸有限公司

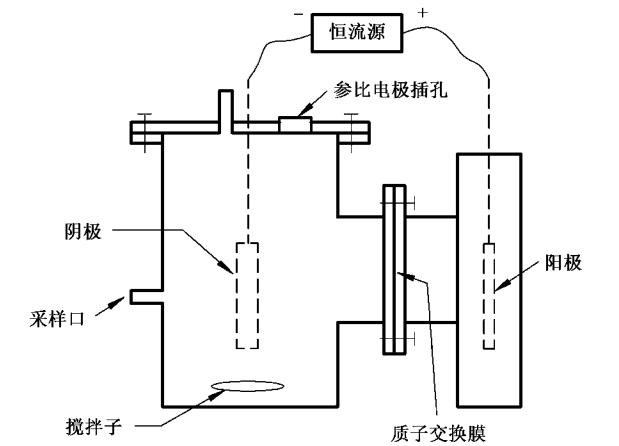


图 1 实验装置示意
Fig.1 Experimental apparatus

司),阴极支撑材料是 RuO_2/Ti ,两面附着活性炭纤维(厚度为 5 mm,比表面积 $1\,600\text{ m}^2/\text{g}$,江苏苏通碳纤维有限公司),阴阳极尺寸均为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$.

生物阴极制备包括挂膜和通电驯化 2 步.阴极的挂膜在直径为 250 mm 的圆柱形反应器进行,接种菌源为通 H_2 富集培养数月的厌氧污泥^[7].为了降低流场的影响,电极与中心轴线呈 45° ,与磁子搅拌水流方向保持一致.通 H_2 培养 1 周后,取出固定在各反应器阴极室中,然后通电驯化 13 d.电流强度 0.20、0.35、0.60 mA 逐步增强,测定各反应器硫酸盐浓度逐渐降低,SRB 保持活性并逐渐适应直流电场环境,生物阴极制备完成.

实验水样的硫酸盐浓度为 500 ~ 550 mg/L,碳源为 20 mmol/L HCO_3^- ,同时添加适量 NH_4Cl 及维持微生物生长必需的微量元素.调节初始 pH 为 7.7.当试验过程中不进行加酸调 pH 操作时,另加 8.5 mmol/L pH 为 7.6 的磷酸盐缓冲溶液.

1.2 实验条件设置

鉴于微生物样品采集损伤阴极,本研究暂不考虑初始生物量影响,故而在生物阴极制备过程采取了均一化措施,采用 3 个相同结构的反应器(分别记为 R1、R2、R3)作为平行试验装置.另设 2 个对照装置,分别为无附加电场存在微生物(R4)和附加电场无微生物(R5).为了考察不同条件下的运行效果,分为①~⑥共 6 个工况运行,各工况反应器的电流设置如表 1 所示.其中工况①和⑤分别在第 9、7 d 调整电流强度;工况③~⑥,各反应器阴极室每隔 24 h 调节 pH 至 8.0;工况⑤反应器上部气室初始状态充满氢气,运行过程中由于氢气的消耗不断补充 N_2 ,使其保持在 1.01×10^5 Pa.

表 1 反应体系各工况附加直流电¹⁾/mA

Table 1 Current intensity applied on the system in each run/mA								
反应器	工况①		工况②	工况③	工况④	工况⑤		工况⑥
	0 ~ 8 d	9 ~ 12 d				0 ~ 6 d	7 ~ 8 d	
R1	1.00	1.50	1.50	1.50	2.00	2.00	3.00	3.00
R2	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	2.50	2.50
R3	1.00	1.50	1.50	1.50	2.50	2.50	3.50	0.00
R4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—
R5	1.00	1.50	1.50	1.50	2.50	2.50	3.00	3.00

1) “—”表示菌体死亡,未实验

1.3 分析方法

水样经 45 μm 混合纤维膜过滤后,采用比浊法^[8]测定硫酸盐.为便于硫酸盐累计还原量的评价,记录采样体积.

采用德国 WTW 公司 pH340i 测定装置运行过程中的 pH.阴极电势测定时以饱和甘汞电极(30℃时,电势为 0.237 8 V)作参比,用数字万用表(优利德 UT33B,输入阻抗为 10 M Ω)测定,文中电势已转换氢

标电位。

电流表为 C31/I-A 型(上海良标),精度为 0.05 mA。

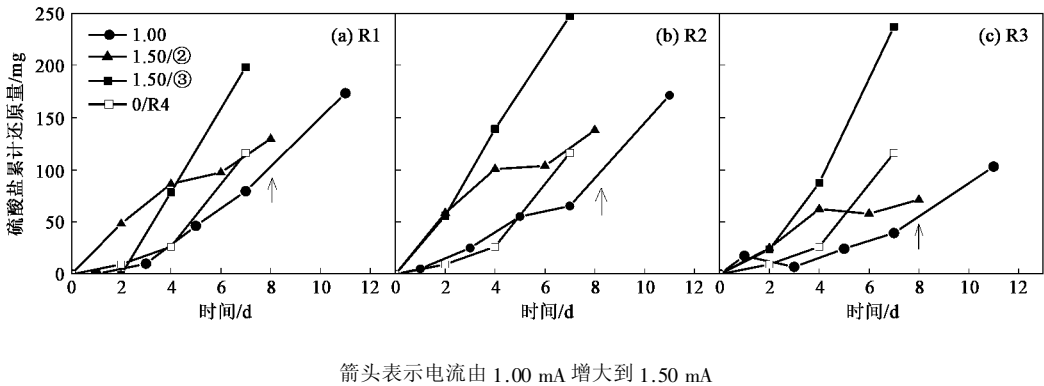
2 结果与分析

为了研究场强对体系硫酸盐还原的影响,在不同工况中设定不同的电流强度.低场强条件($I \leq 1.50$ mA)下,各反应体系硫酸盐累计还原量与 pH 变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可见,R1 ~ R3 3 个平行反应器呈一致规律.随着运行时间的增加,硫酸盐累计还原量上升.工况①中,反应器运行至第 8 d 时,电流由 1.00 mA 增大到 1.50 mA,硫酸盐还原速率增大(即斜率增大).工况②中 $I = 1.50$ mA,初期硫酸盐还原速率明

显高于 $I = 1.00$ mA 的情况,然而第 4 d 之后还原速率减慢,是由于体系 pH 增大到 10 左右、超出 SRB 最适 pH 范围导致。

因此在工况③实验中,保持电流 1.50 mA 不变,每隔 24 h 调节一次 pH 至 8.0.比较工况②、工况③ 2 组试验,R1 ~ R3 反应器平均还原速率分别由 16.2、17.2、8.9 mg/d 提高到 28.3、35.3 和 33.8 mg/d.而未附加电场的对照反应器 R4 最大平均还原速率为 16.6 mg/d(工况③,累计还原量为 116 mg).可见,附加外电场、控制良好的酸碱环境能显著提高硫酸盐还原速率.低强度电场条件下,随着电流增大,硫酸盐还原速率提高, $I = 1.50$ mA、调节 pH 时体系硫酸盐还原速率是微生物单独作用的 1.7 ~ 2.1 倍。



箭头表示电流由 1.00 mA 增大到 1.50 mA

图 2 低电流条件下硫酸盐累计还原量

Fig.2 Cumulative reduced sulfate in each reactor under lower current condition

较高场强条件($I > 1.50$ mA)下,R1 ~ R3 反应器不同电流条件下的累计硫酸盐还原情况如图 3 所示.可知, $I > 1.50$ mA 时,继续增大电流强度,硫酸盐还原速率降低(R1 工况⑥除外),且相比未附加电场的对照反应器 R4,较高电流条件下,体系运行不

稳定,可能是电流强度超过微生物耐受能力,代谢活性受到抑制造成的.另一方面,较高电流条件下,电化学生成的碱度增大,也抑制 SRB 活性.R1 反应器在 $I = 3.00$ mA 时的还原速率接近最佳场强 $I = 1.50$ mA 的情况。

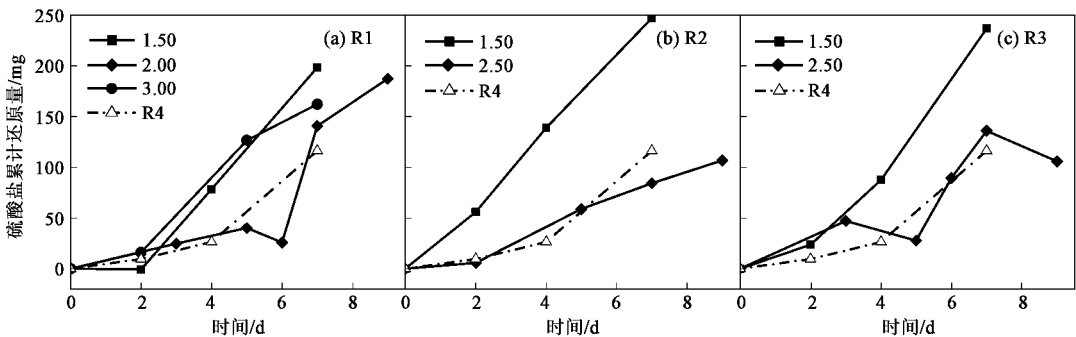


图 3 较高电流条件下硫酸盐累计还原量

Fig.3 Cumulative reduced sulfate in each reactor under higher current condition

3 讨论

由上述结果可知,低场强条件下,直流电促进了以氢气为电子供体的硫酸盐生物还原过程,较高电流条件下,微生物的硫酸盐代谢过程受到抑制.附加直流电条件下,电化学与生物化学 2 种效应共存、协同作用于硫酸盐还原过程.

3.1 电化学过程

当不存在外加还原剂的情况下,硫酸盐难以直接电化学还原,电镀工业中常用活泼金属的硫酸盐做惰性电介质即说明这一点.前期预实验将反应器气室充满 N_2 运行,没有硫酸盐还原也可证明.体系可能发生的电化学过程有 2 个:①电解水产生氢气,为附着在电极表面的 SRB 提供电子供体;②以氢气为还原剂,电催化还原硫酸盐.

为验证电解水产氢气的可能性,将反应器阴极上方气室充满定量氢气,之后补充 N_2 至 1.01×10^5 Pa(工况⑤).3 个反应器硫酸盐累计还原量如图 4 所示.结果表明,初期硫酸盐还原速率较高,之后变缓,4 d 之后甚至出现产物被重新氧化的现象,可能是微量溶解氧透过质子膜^[9]进入阴极室氧化硫化物所致.同时排水集气体置中也没有收集到气体,这表明阴极不能产生氢气,或者产生的氢气量太少不足以支持反应.测定 3 个反应器 0~6 d 各采样时刻的阴极电极电势位于 $-0.71 \sim -0.84$ V 之间,假设 H_2 用于硫酸盐还原效率为 100%,计算 3 个反应器第 4 d 采样时上方剩余氢气压分别为 0.65×10^5 、 0.68×10^5 和 0.38×10^5 Pa,测得此时 pH 分别为 8.80、8.86 和 8.92,据此计算此时体系理论 H_2 析出电势分别为 -0.524 、 -0.528 和 -0.524 V,考虑到活性炭纤维上析氢超电势很大(Tafel 公式 $n = a +$

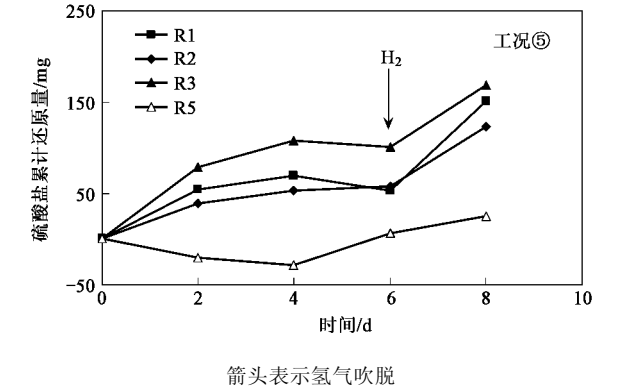
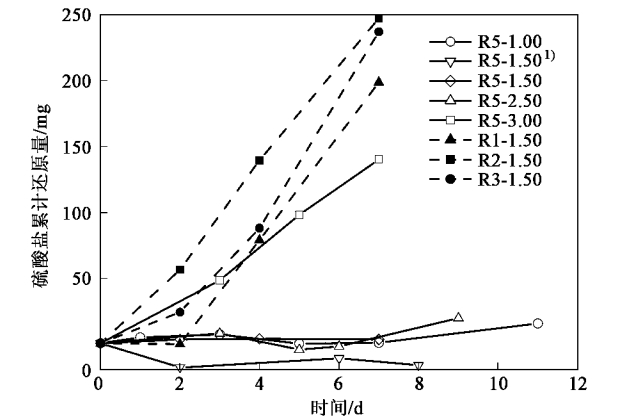


图 4 恒定初始氢气量时累计硫酸盐还原曲线

Fig.4 Cumulative reduced sulfate during run E with fixed quantity of H_2 in the headspace of the reactors before running

$b \lg |i|$, a 值约为 $0.8 V^{[10]}$),因而不会有析氢反应发生.运行至第 6 d,将上方气室重新充满 H_2 ,硫酸盐还原速率迅速提高,微生物活性很快得以恢复.

对于氢气为还原剂的电催化还原过程,分析无生物反应器 R5(见图 5),当电流低于 2.50 mA 时,几乎没有硫酸盐还原过程发生.测定 $I = 2.50$ mA(工况④)各采样时刻对应的阴极电极电势分别为 -0.092 、 0.278 、 -0.252 、 -0.272 V,这说明较高电势条件下没有微生物作用硫酸盐不会被还原.而当电流增大到 3.00 mA 时出现了显著的硫酸盐还原现象,平均还原速率为 20.0 mg/d(日均还原速率最高达到 25 mg/d).测定各采样时刻对应的阴极电极电势分别为 -0.692 、 -0.772 、 -0.772 V,这表明较低的电极电势(低于 -0.692 V)是关键因素之一.然而,工况⑤实验(图 4)同样满足较低电极电势条件($-0.73 \sim -0.84$ V,低于 -0.692 V),当微生物消耗 H_2 使其分压降低(从而溶解态 H_2 的浓度降低)之后,硫酸盐还原过程也随之停止,这表明氢气分压也是控制电催化还原过程的重要因素.



1)表示工况②,无 pH 调控;虚线为 $I = 1.50$ mA 时 R1~R3 反应器硫酸盐累计还原量曲线

图 5 无生物对照反应器 R5 各工况下硫酸盐累计还原量曲线

Fig.5 Cumulative reduced sulfate of the abiotic control reactor R5 during each run

图 5 中虚线为 R1~R3 反应器 $I = 1.50$ mA 条件下的累计还原量曲线,R1~R3 反应器平均还原速率分别为 28.3、35.3 和 33.8 mg/d,可知以氢气为还原剂的电催化还原效率低于有微生物且 $I = 1.50$ mA 的情况.

对于 R1~R3 有生物体系而言,低场强条件时,由于缺乏阴极电势数据,不能直接判定以氢气为还原剂的电催化还原过程发生与否.而无生物对照反应器 R5 低场强条件时无硫酸盐还原发生,可以间

接排除这一可能.当 $I \geq 2.00$ mA 时,测定运行工况④和工况⑥中 R1 ~ R3 反应器电极电势都是在 $-0.702 \sim -0.842$ V,电势及 H_2 分压满足以 H_2 为还原剂的电催化还原条件,即存在电催化还原的可能.但由图 3 可知,还原速率比 $I = 1.50$ mA 时低,这一方面说明电化学催化还原速率较慢;另一方面,由于电流超过微生物耐受能力,代谢活性下降,甚至持菌量也下降,生物还原速率大大降低,从而二者共同作用还原速率也不高.

3.2 生物化学过程

本研究体系中,硫酸盐还原菌以 H_2 为电子供体还原硫酸盐.此外,电化学条件下,微生物与电极之间可能存在直接或者间接的电子传递.当无外加电子媒介体时,电子传递主要有 2 种途径,一种是直接传递^[11-13],另一种是通过微生物分泌的电子媒介传递电子^[14].而预实验中反应器气室充满 N_2 运行,没有硫酸盐还原,此外,在恒定初始氢气量实验中,运行 4 d 后硫酸盐还原过程停止(图 4),均说明微生物从电极上获取电子还原硫酸盐的可能性不大.

在电场条件下,生物体内的氧化、还原等涉及电子传递的过程都可能会受到电场/磁场的影响,从而影响与此相关的代谢及酶活性.微生物在电场条件下的系列电化学行为已有很多报道.She 等^[15]研究指出适当电场强度作用促进微生物的生长、增加酶活性,Beschkov 等^[16]认为附加温和电场/磁场能够缩短微生物生长的延滞期;当电场强度过大时微生物活性降低甚至死亡,这可能是细胞壁和细胞膜的损伤造成的^[17].对于生物膜而言,Cao 等^[18]研究发现电流对持菌量影响较大,随着电流密度的增大,细菌向生物膜深层转移,且生物膜厚度减小,活菌所占比重减少.

前已论述低场强条件下以氢气为还原剂、电化学还原硫酸盐的可能较小,而低强度直流电作用下平均还原速率比无附加电场时提高 1.7 ~ 2.1 倍,因而推断本研究体系中,当电流较小时电场提供了适宜的环境刺激了 SRB 的代谢活性,强化了以氢气电子供体的硫酸盐生物还原过程.较高场强时,电场对硫酸盐还原菌的代谢产生了负面影响,同时由于菌体本身的电负性,阴极的持菌量也受到影响,硫酸盐还原的生物效应量降低;而电化学还原速率有限,二者协同作用还原效果低于 $I = 1.50$ mA 的情况.

为进一步考察较高电流条件下微生物代谢活性,工况⑥实验中将 R3 电流切断并通入氢气运行 5 d,硫酸盐累计还原量达 97 mg,可知经过工况④、工

况⑤ 2.50 mA 及工况⑤后期 3.50 mA 较大电流连续作用,SRB 活性仍然保持活性.这表明,在发生电催化的同时,微生物仍有可能参与作用.

4 结论

(1) $I \leq 1.50$ mA 时,随着电流的增大,硫酸盐还原速率增大,最佳电流强度为 1.50 mA,平均还原速率为 28.3 ~ 35.3 mg/d,是微生物单独作用的 1.7 ~ 2.1 倍.可能的强化机制是电场/磁场促进 SRB 增殖、提高酶活性及代谢活性.

(2) 当 $I > 1.50$ mA 时,SRB 活性受到电场的抑制,代谢能力下降,且运行不稳定.

(3) 当满足电势低于 -0.69 V、 H_2 分压为 1.01×10^5 Pa 时,体系发生以 H_2 为还原剂的电催化还原过程,但催化还原效率有限.

(4) 施加低强度直流电,利用电化学手段加强微生物的代谢,是强化常压供氢体系硫酸盐还原的重要途径.

参考文献:

- [1] 宋秀兰,李亚新.乙酸、丙酸和丁酸为 SRB 碳源时的利用率[J].中国矿业大学学报,2007,36(4): 527-530.
- [2] Celis-Garcia L B, Gonzalez-Blanco G, Meraz M. Removal of sulfur inorganic compounds by a biofilm of sulfate reducing and sulfide oxidizing bacteria in a down-flow fluidized bed reactor[J]. J Chem Technol Biot, 2008, 83 (3): 260-268.
- [3] Zagury G J, Kulnieks V I, Neculita C M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment[J]. Chemosphere, 2006, 64: 944-954.
- [4] van Houten B H G W, Kees R, Tzeneva V A, et al. Occurrence of methanogenesis during start-up of a full-scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich wastewater[J]. Water Res, 2006, 40: 553-560.
- [5] Esposito G, Weijma J, Pirozzi F, et al. Effect of the sludge retention time on H_2 utilization in a sulphate reducing gas-lift reactor[J]. Process Biochem, 2003, 39: 491-498.
- [6] Tabak H H, Govind R. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 2. Membrane bioreactor system for sulfate reduction[J]. Biodegradation, 2003, 14: 437-452.
- [7] 徐慧纬,刘万霞,张旭,等.富硫酸盐矿井排水中空纤维膜供氢自养脱硫[J].清华大学学报(自然科学版),2008,48(6): 995-998.
- [8] 美国公共卫生协会,美国水工程协会,水环境联盟.宋仁元等译.水和废水标准检验手册[M].(第15版).北京:中国建筑工业出版社,1985. 404-415.
- [9] He Z, Angenent L T. Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells[J]. Electroanal, 2006, 18 (19-20): 2009-2015.

[10] 夏式均. 电极电势及其应用[M]. 杭州: 浙江教育出版社, 1985.

[11] Kim Y H, Park Y J, Song S H, *et al.* Nitrate removal without carbon source feeding by permeabilized *Ochrobactrum anthropi* SY509 using an electrochemical bioreactor[J]. Enzyme Microb Tech, 2007, **41**: 663-668.

[12] Stams A J M, de Bok F A M, Plugge C M, *et al.* Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities[J]. Environ Microbiol, 2006, **8**(3): 371-382.

[13] Bond R, Holmes D E, Tender L M, *et al.* Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments[J]. Science, 2002, **295**: 483-485.

[14] Marsili E, Baron D B, Shikhare I D, *et al.* *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer[J]. PNAS, 2008, **105**: 3968-3973.

[15] She P, Song B, Xing X H, *et al.* Electrolytic stimulation of bacteria *Enterobacter dissolvens* by a direct current[J]. Biochem Eng J, 2006, **28**: 23-29.

[16] Beschkov V, Velizarov S, Agathos S N, *et al.* Bacterial denitrification of waste water stimulated by constant electric field[J]. Biochem Eng J, 2004, **17**: 141-145.

[17] García D, Gómez N, Mañas P, *et al.* Pulsed electric fields cause bacterial envelopes permeabilization depending on the treatment intensity, the treatment medium pH and the microorganism investigated[J]. Int J Food Microbiol, 2007, **113**: 219-227.

[18] Cao H B, Li X G, Wu J C, *et al.* Simulation of the effects of direct electric current on multispecies biofilms[J]. Process Biochem, 2003, **38**: 1139-1145.