

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.01.013

微生物电解池降解乙酸钠的运行条件优化研究

陈卫^{1,2}, 贾硕秋², 胡凯^{1,2}, 王威³, 张佩³, 魏磊³

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 河南省水文水资源局, 河南 郑州 450004)

摘要:采用微生物电解池(microbial electrolysis cell, MEC)技术,通过正交试验考察了 NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度等因素对 MEC 降解水中乙酸钠效果以及反应器产气效果的影响。试验结果的极差分析表明,各因素对乙酸钠降解效果和产气效果均呈正相关;通过方差分析得出各影响因素对乙酸钠降解性能影响的大小顺序依次为:NaAc 浓度、搅拌速度、外加电压和缓冲液浓度;对产气性能影响的大小顺序依次为:外加电压、缓冲液浓度、NaAc 浓度和搅拌速度。在 NaAc 浓度 1.5 g/L、缓冲液浓度 50 mmol/L、外加电压 0.9 V 和搅拌速度 1 000 r/min 的最优条件下,MEC 反应器对水中乙酸钠的去除率为 98.2%、产气速率为 0.148 m³/(m³·d)。研究表明,可以从处理效果或经济性角度优化 MEC 反应器运行条件,如适当增加搅拌速度、外加电压和缓冲液浓度,提升 NaAc 去除率;适当减小搅拌速度可以获得相似的产气速率,且降低能耗。

关键词:微生物电解池;正交试验;乙酸钠;氢气;影响因素

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2017)01-0062-05

Optimization of operation conditions for degradation of sodium acetate using microbial electrolysis cell

CHEN Wei^{1,2}, JIA Shuoqiu², HU Kai^{1,2}, WANG Wei³, ZHANG Pei³, WEI Lei³

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. Hydrology and Water Resources Bureau of Henan Province, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: In this study, an orthogonal test was used to investigate the effects of factors including the NaAc concentration, buffer concentration, applied voltage, and agitation speed on the removal efficiency of sodium acetate and gas production rate in a microbial electrolysis cell (MEC). The results of range analysis show that each factor was positively related to the removal efficiency of sodium acetate and the gas production rate. The results of variance analysis show that the factors are ranked in the following descending order according to their effects on the degradation of sodium acetate: the NaAc concentration, agitation speed, applied voltage, and buffer concentration; and according to their effects on the gas production rate, the factors are ranked in the following descending order: the applied voltage, buffer concentration, NaAc concentration, and agitation speed. The MEC had optimal performance with a sodium acetate removal efficiency of 98.2% and a gas production rate of 0.148 m³/(m³·d) under the optimal conditions of the NaAc concentration of 1.5 g/L, the buffer concentration of 50 mmol/L, the applied voltage of 0.9 V, and the agitation speed of 1000 r/min. This study shows that the operation conditions of the MEC could be optimized in terms of treatment efficiency or economical efficiency. For example, increasing the agitation speed, applied voltage, and buffer concentration could enhance the NaAc removal efficiency to some extent, and decreasing the agitation speed could result in a similar gas production rate with reduced energy consumption.

Key words: microbial electrolysis cell; orthogonal test; sodium acetate; hydrogen; influential factors

基金项目:浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放基金(2015002);国家自然科学基金青年基金项目(51408194);江苏高校优势学科建设工程(PAPD)项目;河南省科技攻关项目(162102310057);江苏高校品牌专业建设工程资助(TAPP)项目

作者简介:陈卫(1958—),女,教授,博士,主要从事水处理理论与技术研究。E-mail:cw5826@hhu.edu.cn

微生物电解池 (microbial electrolysis cell, MEC) 是近年出现的一种生物电化学技术,原理类似于微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC), 利用产电菌 (exoelectrogen) 氧化有机物, 并将电子转移至阳极, 电子在阴极被氧化剂 (如 H^+ 、 O_2 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 捕获, 在外电路中形成了电流^[1-4]。MEC 阴极室如果不存在 O_2 和 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等电子受体, 当 MEC 两极之间外加微小的电压 (0.2 ~ 1.2 V) 时, 阴极的 H^+ 转变为 H_2 , 该产氢过程不同于传统电解水制备氢气, 具备更低的能耗, 被认为是新的清洁能源获取途径^[5]。但是, 生物电化学系统的底物降解性能和产气性能受到多种因素的影响, 如温度、pH 值、外加电压、电解液缓冲能力、底物浓度和传质等^[5-6]。目前, 有研究表明, 即使在 4℃ 下, 以葡萄糖为底物的 MEC 产气量接近中温条件的效果^[7], 产电菌对温度并不敏感。本研究中, 添加缓冲液的试验组, 反应始末的 pH 值几乎不变 (pH 值变化小于 0.1); 未添加缓冲液的试验组, 反应始末的 pH 值在 7 ~ 8 之间波动。根据 Gil 等^[8]的发现, 产电菌在 pH 值为 7 ~ 8 时产电效果最好。可见 pH 值对本试验研究无明显影响。目前, MEC 反应器研究多采用单因素试验, 而在生物电化学反应过程中, 各种影响因素之间存在相互影响, 但目前揭示相互作用机理的相关报道较少。因此, 本研究以 NaAc 为底物, 采用正交试验, 考察 NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度等因素对 MEC 反应器性能的影响, 并借助 SPSS 软件分析各影响因素之间的影响规律和作用原理, 以期对 MEC 运行优化提供参考。

1 试验装置及方法

1.1 正交试验方案

本研究采用四因素三水平正交试验设计 $\text{L}_9(3^4)$, 4 个影响因素为: NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度。乙酸盐是 MEC 的一种可降解底物类型^[9], 本研究采用 NaAc 为底物, 3 个底物水平依次为 0.5、1.0 和 1.5 g/L, 考虑混合液中加入的氮源 (NH_4^+-N), 对应的 COD 质量浓度依次为 551 ± 35 、 1070 ± 60 和 1592 ± 96 mg/L。缓冲体系选择磷酸盐缓冲液 (PBS), Call 等^[9]发现在 PBS 浓度为 200 mmol/L 和外加电压为 0.7 V 条件下运行 MEC 时, 阳极生物膜发生了不可逆转的破坏, 表明了高浓度缓冲盐和高电压同时操作可能产生的危害。因此, 本研究选择较低的缓冲浓度, 3 个浓度水平依次为: 0、25 和 50 mmol/L。MEC 的原理是在外加较小电压 (0.2 ~ 1.2 V) 辅助下实现阴极析氢反应^[9-10], 电压过低会导致产氢速率急剧下降, 增加产甲烷菌

对氢气的消耗^[9]; 电压过高导致能耗过高, 则不利于实践应用, 因此, 本研究选取的 3 个电压水平分别为 0.5、0.7 和 0.9 V。考虑到不同搅拌速度对传质的影响程度, 分别选择了正常搅拌速度 (100 r/min)、快速搅拌 (500 r/min) 和磁力搅拌器的最大搅拌速度 (1000 r/min) 3 个水平。

1.2 MEC 反应器设计

MEC 反应器采用有机玻璃拼接而成, 呈长方体单室结构, 内部尺寸为 70 mm×70 mm×60 mm, 有效容积为 294 mL。阳极采用碳纤维刷电极 (长 50 mm, 直径 50 mm; 碳纤维丝型号: Toray T700 24K), 阴极是载铂碳布 (50 mm×50 mm, 台湾碳能 WOS1002; 载铂量为 0.5 mg/cm², 催化剂型号: JM Hispec3000)。在使用前, 碳纤维刷和空白碳布依次在丙酮、无水乙醇和纯水中超声清洗 10 min, 干燥备用^[11]。图 1 为 MEC 反应器连接图。

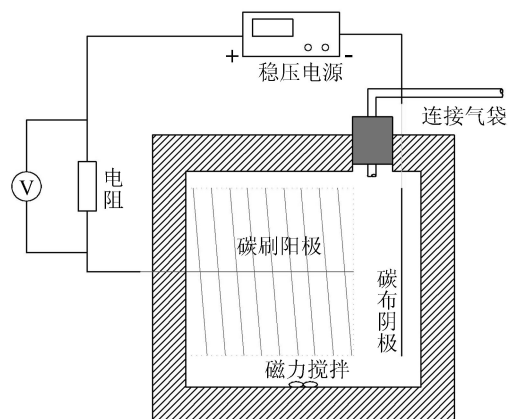


图 1 MEC 反应器连接

1.3 反应器启动与运行

以城市污水处理厂二沉池剩余污泥为接种源^[12], 通过双室 MFC (阴极为载铂碳布, 回路串联 1kΩ 电阻) 方式驯化阳极产电菌, 用万用表 (CEM, DT-118) 记录电阻两端电压值, MFC 阳极室加入接种物和培养液的混合液, 混合液包含 NaAc 1.5 g/L, 50 mmol/L PBS (KH_2PO_4 2.42 g/L, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 7.35 g/L), NH_4Cl 0.31 g/L, KCl 0.13 g/L, 微量元素溶液 (trace mineral solution) 12.5 mL/L 和维生素溶液 (vitamin solution) 5 mL/L^[13-14]; 阴极室为 50 mmol/L PBS。当电阻两端电压值不再升高时, 清空阴阳极室, 更换两室电解液, 直至最大电压重现 3 个周期, 可认为阳极富集完成, 把石墨纤维刷转移至 MEC 中。

MEC 以 NaAc 为底物运行, 回路串联 10Ω 电阻和稳压电源 (Lodestar, LP2002D), 每组试验的药品或反应条件选取依据 $\text{L}_9(3^4)$ 正交试验设计的方案, 每组试验的混合液中包含 NH_4Cl 0.31 g/L, KCl 0.13 g/L, 微量元素溶液 12.5 mL/L 和维生素溶液

5 mL/L^[13-14]。当回路电流低于1 mA 时,周期运行结束。每组试验重复 3 个周期。所有试验在室温(20 ~25℃)下进行,搅拌的转速采用磁力搅拌器控制(金坛康华电子,85-2A)。

1.4 分析方法

采用气体采样袋(E-Switch,200 mL,)收集反应器产气。气体体积用气密针(上海高鸽)体积置换法确定,气体产率定义为单位反应器容积在单位时间内的产气量(m³/(m³·d))。试验采用 NaAc 为单一底物,因此,用 COD 质量浓度衡量乙酸盐浓度的变化,COD 质量浓度测定采用快速消解分光光度法测定^[15]。正交试验结果采用 SPSS 17.0 软件分析,软件具体操作步骤见文献[16]。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

表1 是 L₉(3⁴) 正交试验的反应条件,其中 A、B、C 和 D 分别表示 NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度,反应条件的 pH 值和电导率数据取 3 组试验的均值。

表 1 L₉(3⁴) 正交试验的反应条件

试验号	A/(g·L ⁻¹)	B/(mmol·L ⁻¹)	C/mV	D/(r·min ⁻¹)	pH	电导率/(mS·cm ⁻¹)
1	0.5	0	0.5	100	7.01	1.57
2	0.5	25	0.7	500	7.19	5.48
3	0.5	50	0.9	1000	7.18	9.01
4	1.0	0	0.7	1000	7.05	2.06
5	1.0	25	0.9	100	7.19	5.88
6	1.0	50	0.5	500	7.19	9.40
7	1.5	0	0.9	500	7.25	2.51
8	1.5	25	0.5	1000	7.19	6.26
9	1.5	50	0.7	100	7.20	9.65

表 2 是 L₉(3⁴) 正交试验结果。每组试验重复 3 个周期,得到 3 组重复试验数据,电流和 COD 降解

速率为反应周期的平均值,计算公式为

$$\bar{I} = \frac{\int_{t=0}^t I dt}{t} \tag{1}$$

$$\bar{v} = \frac{\Delta\rho(\text{COD})}{t} \tag{2}$$

式中:I 为回路电流;t 为反应时间; $\bar{I}$ 为一周期的平均电流值; $\Delta\rho(\text{COD})$ 为 COD 降解量; $\bar{v}$ 为一周期的平均 COD 降解速率。

表 2 L₉(3⁴) 正交试验结果

试验号	平均电流/ mA	平均 COD 降解速率/ (%·d ⁻¹)	COD 去除率/%			气体产率/(m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)		
			X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	3.3	12.9	60.4	62.1	59.8	0.018	0.016	0.019
2	13.2	58.3	67.8	66.7	68.0	0.090	0.084	0.094
3	6.9	81.7	75.3	76.8	77.5	0.137	0.125	0.145
4	7.7	23.3	93.8	93.7	95.2	0.078	0.078	0.073
5	13.9	49.8	89.3	88.1	91.2	0.138	0.125	0.129
6	9.6	30.5	90.9	91.8	92.5	0.083	0.090	0.091
7	9.6	24.7	95.2	95.5	96.0	0.097	0.092	0.097
8	7.3	17.1	97.9	95.5	94.7	0.081	0.079	0.083
9	12.9	32.5	93.6	92.5	93.3	0.116	0.112	0.118

2.2 极差分析

2.2.1 COD 去除率

极差分析可以直观地给出各因素水平的优劣。表 3 列出了 COD 去除率和气体产率在每个因素水平下的均值、标准差和 95% 置信区间。试验结果表明,周期结束(回路电流小于 1 mA)时的 COD 质量浓度趋于稳定范围(74 ~120 mg/L),因此,反应初始的 NaAc 浓度越高,计算得到的 COD 去除率越高。

缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度对 COD 去除率的影响都呈正相关,增强缓冲液浓度、增大外加电压和强化 MEC 传质等措施有利于提高 COD 去除率,但提高幅度并不大(3.6% ~7.8%)。其中,缓冲液浓度和外加电压对 COD 降解速率影响较大,缓冲液浓度从 0 到 50 mmol/L,COD 降解速率提高了

表 3 L₉(3⁴) 正交试验极差分析结果

情 形		COD 去除率/%				气体产率/(m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)			
		均值	标准差	95% 置信区间		均值	标准差	95% 置信区间	
				下限	上限			下限	上限
A/(g·L ⁻¹)	0.5	68.3	0.4	67.5	69.0	0.081	0.002	0.077	0.084
	1.0	91.8	0.4	91.1	92.6	0.098	0.002	0.095	0.102
	1.5	94.9	0.4	94.2	95.7	0.097	0.002	0.094	0.101
B/(mmol·L ⁻¹)	0	83.5	0.4	82.8	84.3	0.063	0.002	0.060	0.067
	25	84.4	0.4	83.6	85.1	0.100	0.002	0.097	0.104
	50	87.1	0.4	86.4	87.9	0.113	0.002	0.110	0.116
C/mV	0.5	82.8	0.4	82.1	83.6	0.062	0.002	0.059	0.066
	0.7	85.0	0.4	84.2	85.7	0.094	0.002	0.090	0.097
	0.9	87.2	0.4	86.5	88.0	0.121	0.002	0.117	0.124
D/(r·min ⁻¹)	100	81.1	0.4	80.4	81.9	0.088	0.002	0.084	0.091
	500	84.9	0.4	84.2	85.7	0.091	0.002	0.087	0.094
	1000	88.9	0.4	88.2	89.7	0.098	0.002	0.094	0.101

2.4 倍;外加电压从 0.5 V 到 0.9 V,COD 降解速率提高了 2.6 倍。Yossan 等^[17]研究双室 MEC 时,采用了 10、25、50 和 100 mmol/L 等 4 种阴极 PBS 浓度,结果表明,COD 去除率在 94.3% ~ 97.9% 之间波动,受缓冲液浓度的影响很小。Ding 等^[18]研究发现 MEC 的外加电压从 0.6 V 增加至 0.8 V,COD 去除率从 76% 增大到 80%,但进一步增加电压后,COD 去除率无明显增大,甚至有下降趋势。这与本研究的电压因素结果一致。

2.2.2 气体产率

NaAc 浓度与气体产率呈正相关。NaAc 浓度为 0.5 g/L 时,气体产率均值较低($0.081\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$);浓度为 1.0 g/L 时的气体产率均值最大($0.098\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$);浓度提升至 1.5 g/L 时的气体产率均值($0.097\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)与 1.0 g/L 时的值相近。这表明,存在临界 NaAc 浓度,在该浓度下,气体产率达到峰值,再提升 NaAc 浓度,气体产率不再增加。在 0.5 ~ 1.5 g/L 试验范围内,NaAc 浓度与电导率大小呈正相关,高浓度 NaAc 可以降低系统内阻和降低启动电压,从而降低能耗。但由于产电菌的产电性能限制,进一步增加 NaAc 浓度,气体产率没有进一步增加。

缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度与气体产率也呈正相关。缓冲盐浓度较低时(小于 25mmol/L)对气体产率贡献较大(58.7%),进一步提高缓冲盐浓度,气体产率增速减缓(13.0%)。PBS 浓度高,一方面,提高了电解液的电导率,可以降低 MEC 启动电压,降低能耗;另一方面,可以降低阴极析氢过电位(hydrogen evolution reaction overpotential),从而加速析氢反应^[19];外加电压和搅拌速度在试验取值范围内对气体产率影响都较大,电压从 0.5 V 增加至 0.9 V,气体产率增加了 95.2%,搅拌速度从 100 r/min 增加至 1000 r/min,气体产率增加了 11.4%。

2.3 方差分析

2.3.1 COD 去除率

方差分析可以确定各因素对试验结果影响的主次关系,并确定是否具有统计学意义^[20],正交试验方差分析结果见表 4。由表 4 可知,NaAc 浓度、缓

冲液浓度、外加电压和搅拌速度对 COD 去除率都有显著影响($P<0.05$),主次顺序为 NaAc 浓度、搅拌速度、外加电压和缓冲液浓度。NaAc 浓度对 COD 去除率的影响最大是显而易见的,外加电压和缓冲液浓度的影响较小,而改善传质条件可以增加产电菌和有机物的接触,强化有机物去除。

2.3.2 气体产率

NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度对气体产率都有显著影响($P<0.05$),主次顺序为外加电压、缓冲液浓度、NaAc 浓度和搅拌速度。在其他条件不变的情况下,气体产率与电流密度(单位反应器容积的电流)成正比^[9],而外加电压对电流密度有很大影响,因此,外加电压对气体产率的影响最大。缓冲液一方面可以维持 pH 值恒定,另一方面增加了电解液的电导率,降低了系统内阻,提高了电流密度,从而影响气体产率^[17]。NaAc 浓度和搅拌速度对气体产率的影响最小,但是,高浓度 NaAc 可以提升电解质电导率,降低启动电压,达到降低能耗的目的。

3 结 论

本研究以 NaAc 为底物,通过四因素三水平正交试验设计,考察了 NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度等因素对 MEC 降解 NaAc 和产气性能的影响,根据试验结果,提出以下优化 MEC 反应器运行的建议:

a. NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度等因素对 MEC 降解 NaAc 性能有显著影响且呈正相关,主次顺序为:NaAc 浓度、搅拌速度、外加电压和缓冲液浓度。对于以 NaAc 为底物的 MEC 反应器,可以适当增加搅拌速度、外加电压和缓冲液浓度,以增强 MEC 对 NaAc 的去除效率,但应考虑能耗和成本,因为增加的幅度有限;MEC 降解 NaAc 的最佳条件为 NaAc 浓度 1.5 g/L、缓冲液浓度 50 mmol/L、外加电压 0.9 V 和搅拌速度 1000 r/min,此时,COD 去除率为 98.2%。

b. NaAc 浓度、缓冲液浓度、外加电压和搅拌速度等因素对 MEC 产气性能有显著影响且呈正相关,

表 4 $L_9(3^4)$ 正交试验方差分析结果

方差来源	COD 去除率/%					气体产率/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$				
	离均差平方和	自由度	方差	<i>F</i>	<i>P</i>	离均差平方和	自由度	方差	<i>F</i>	<i>P</i>
<i>A</i>	3824.4	2	1912.2	1682.8	0.0	0.002	2	0.001	34.751	0.000
<i>B</i>	64.4	2	32.2	28.3	0.0	0.012	2	0.006	244.994	0.000
<i>C</i>	85.8	2	42.9	37.8	0.0	0.015	2	0.008	310.553	0.000
<i>D</i>	273.1	2	136.5	120.2	0.0	0.000	2	0.000	9.141	0.002
误差	20.5	18	1.1			0.000	18	0.000		

主次顺序为:外加电压、缓冲液浓度、NaAc 浓度和搅拌速度。MEC 的产气性能主要取决于外加电压和缓冲液浓度。对于以 NaAc 为底物的 MEC 反应器,一方面可以适当增加外加电压和缓冲液浓度,但应考虑能耗和缓冲盐对细菌的毒性;另一方面可以适当降低搅拌速度以节能。以 NaAc 为底物的 MEC 反应器,最佳产气速率发生在 NaAc 浓度 1.5 g/L、缓冲液浓度 50 mmol/L、外加电压 0.9 V 和搅拌速度 1000 r/min 的运行条件下,最大产气速率为 0.148 m³/(m³·d)。

参考文献:

[1] LIU H, LOGAN B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (14): 4040-4046.

[2] LOGAN B E, CALL D, CHENG S, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23): 8630-8640.

[3] WANG H, REN Z J. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology [J]. Biotechnology Advances, 2013, 31(8): 1796-1807.

[4] 潘朝智,牛冬杰,黄慧,等.微生物燃料电池的研究进展与展望 [J]. 工业水处理, 2010 (12): 15-20. (PAN Chaozhi, NIU Dongjie, HUANG Hui, et al. Progress in research of microbial fuel cells and its outlook [J]. Industrial Water Treatment, 2010 (12): 15-20. (in Chinese))

[5] ZHU G, WU T, JHA A K, et al. Review of bio-hydrogen production and new application in the pollution control via microbial electrolysis cell [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(28/30): 5413-5421.

[6] 叶晔捷,宋天顺,徐源,等.微生物燃料电池产电的影响因素 [J]. 过程工程学报, 2009 (3): 526-530. (YE Yejie, SONG Tianshun, XU Yuan, et al. Investigation on influential factors in electricity generation of microbial fuel cell [J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2009 (3): 526-530. (in Chinese))

[7] LU L, XING D, REN N, et al. Syntrophic interactions drive the hydrogen production from glucose at low temperature in microbial electrolysis cells [J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 68-76.

[8] GIL G C, CHANG I S, KIM B H, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2003, 18 (2): 327-334.

[9] CALL D, LOGAN B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3401-3406.

[10] ZHANG Y, MERRILL M D, LOGAN B E. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (21): 12020-12028.

[11] WANG X, CHENG S, FENG Y, et al. Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (17): 6870-6874.

[12] VILLANO M, AULENTA F, BECCARI M, et al. Start-up and performance of an activated sludge bioanode in microbial electrolysis cells [J]. Chemical Engineering Transactions, 2012, 27: 109-114.

[13] BALCH W E, FOX G E, MAGRUM L J, et al. Methanogens: reevaluation of a unique biological group [J]. Microbiological Reviews, 1979, 43(2): 260-296.

[14] LOVLEY D R, GREENING R C, FERRY J G. Rapidly growing rumen methanogenic organism that synthesizes coenzyme M and has a high affinity for formate. [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984, 48 (1): 81-87.

[15] 郑晓英,曹素兰,王明阳,等.好氧颗粒污泥对高浓度 Cr (VI) 的抗冲击负荷能力 [J]. 水处理技术, 2016 (3): 103-107. (ZHENG Xiaoying, CAO Sulan, WANG Mingyang, et al. The anti-shockloading ability of aerobic granular sludge to high concentration Cr (VI) [J]. Technology of Water Treatment, 2016 (3): 103-107. (in Chinese))

[16] 夏传涛,袁秉祥.无空列正交试验的设计及 SPSS 软件的数据处理 [J]. 数理医药学杂志, 2006 (1): 91-92. (XIA Chuantao, YUAN Bingxiang. Design of orthogonal test without empty column and data processing using SPSS software [J]. Journal of Mathematical Medicine, 2006 (1): 91-92. (in Chinese))

[17] YOSSAN S, XIAO L, PRASERTSAN P, et al. Hydrogen production in microbial electrolysis cells: choice of catholyte [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(23): 9619-9624.

[18] DING A, YANG Y, SUN G, et al. Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 260-265.

[19] JEREMIASSE A W, HAMELERS H V M, KLEIJN J M, et al. Use of biocompatible buffers to reduce the concentration overpotential for hydrogen evolution [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (17): 6882-6887.

[20] 孙影. SPSS13.0 软件在化学正交设计试验中的应用 [J]. 化学教育, 2006 (8): 48-49. (SUN Ying. Application of SPSS13.0 software in chemical orthogonal design test [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2006 (8): 48-49. (in Chinese))

(收稿日期:2016 - 09 - 25 编辑:彭桃英)