

煤炭加工与环保



移动扫码阅读

陈超,郭红光,张攀攀,等.外加电场作用下煤制生物甲烷的条件优化试验研究[J].煤炭科学技术,2020,48(12):224-230. doi:10.13199/j.cnki.cst.2020.12.028

CHEN Chao, GUO Hongguang, ZHANG Panpan, et al. Experimental study on condition optimization of coal-to-biomethane enhanced by action of external electric field [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48 (12): 224-230. doi:10.13199/j.cnki.cst.2020.12.028

外加电场作用下煤制生物甲烷的条件优化试验研究

陈超^{1,2,3},郭红光^{1,2,3},张攀攀^{1,2,3},段凯鑫^{1,2,3}

(1.太原理工大学 安全与应急管理工程学院,山西 太原 030024;2.太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室,山西 太原 030024;
3.太原理工大学 山西省煤矿安全研究生教育创新中心,山西 太原 030024)

摘要:为了满足日益增长的能源需求并减少温室气体对环境带来的影响,大力开发与利用煤层气变得越来越重要。外加电场是一项提高生物甲烷产量和二氧化碳捕获能力的新兴技术,能够有效提高底物降解率,增加甲烷产量。研究了不同电极材料和电压对煤制生物甲烷产量的影响,优化了增产条件,并通过傅里叶红外光谱(FTIR)分析了外加电场作用下,生物降解对煤结构的影响。结果表明,阳极采用碳毡、阴极采用不锈钢、电压为1.2 V时,生物甲烷生成效果最佳。每克煤的最大生物甲烷产量为96.9 μmol ,较电压为0 V条件下提高了155%。FTIR结果表明,与原煤相比,电压为0 V条件下产气结束后,残煤变化不明显;但在外加电场作用下,残煤中芳香官能团各特征峰的伸缩振动强度都有所减弱,含氧官能团中的醚氧键和羧基、羰基出现大幅度降低,脂肪官能团中各特征峰的强度均明显低于原煤和电压为0 V条件下的残煤。说明在外加电场作用下,生物降解破坏了煤的芳环结构、含氧基团和脂肪组分。研究结果表明外加电场能够显著强化煤制生物甲烷,为进一步提高煤制生物甲烷产量奠定了基础。

关键词:生物甲烷;褐煤;电极材料;傅里叶红外光谱;外加电场

中图分类号:P618 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2020)12-0224-07

Experimental study on condition optimization of coal-to-biomethane enhanced by action of external electric field

CHEN Chao^{1,2,3}, GUO Hongguang^{1,2,3}, ZHANG Panpan^{1,2,3}, DUAN Kaixin^{1,2,3}

(1. College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Lab of In-situ Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Center of Shanxi Mine Safety for Graduate Education Innovation, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to satisfy the increasing demand of energy and reduce the impact of greenhouse gases on the environment, the vigorous development and utilization of coalbed methane has become increasingly important. The external electric field is an emerging technology that improves biomethane production and carbon dioxide capture capacity, which can improve substrate degradation rate and increase methane production effectively. In this paper, the effects of electrode materials and voltages on the production of biomethane from coal was studied, the conditions for increasing production were optimized, and the effects of biodegradation on the structure of coal under the application of electric field were analyzed by Fourier infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the reactor with carbon felt as the anode and stainless steel as the cathode under the voltage of 1.2 V were the best condition for biogenic methane production from coal. The maximum methane yield per gram of coal was an average of 96.9 $\mu\text{mol/g}$, which was 155% higher than 0 V. The results of FTIR revealed that the residual coal at 0 V was not significantly changed compared with raw coal after the gas production completed. However, under the

收稿日期:2020-06-05;责任编辑:王晓珍

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1810103);山西省重点研发计划国际合作资助项目(201903D421088)

作者简介:陈超(1992—),男,陕西西安人,硕士研究生。E-mail:1754275429@qq.com

通讯作者:郭红光(1984—),男,山西原平人,副教授,硕士生导师。E-mail:guohg_tyut@163.com

application of an external electric field, the tensile vibration intensity of the stretching vibration of each characteristic peak of the aromatic functional group in the residual coal is reduced after biodegradation. The ether oxygen bond and carboxyl and carbonyl groups in the oxygen-containing functional group of residual coal reduced significantly. The intensity of each characteristic peak in the aliphatic functional group was significantly lower than that of the raw coal and the residual coal under 0 V conditions. These results show that under the application of an electric field, the biodegradation destroys the aromatic ring structure, oxygen-containing groups and fat components of coal. The research results suggest that the application of an electric field can enhance biogenic methane from coal significantly, which lays the foundation for further increasing the coal-based biomethane production.

Key words: biogenic methane; lignite; electrode material; Fourier transform infrared spectroscopy; external electric field

0 引言

煤层气的开发与利用不仅可以减缓能源危机而且能够减少温室气体的排放,具有较高的经济价值和环保意义^[1]。许多学者对煤层气增产技术进行深入研究,并取得了丰富的研究成果^[2]。生物成因煤层气作为煤层气的重要组成部分,在经济和环境方面有着巨大的效益^[3]。研究学者提出了微生物增产煤层气技术,其核心思想是将厌氧微生物菌群及其所需营养物质注入到煤层中,利用微生物能够降解煤产甲烷的特性来实现煤层气增产的目的^[4]。然而,微生物将煤转化为甲烷的速率较低,甲烷产量与商业化应用需求不匹配^[5]。到目前为止,煤的生物转化主要是通过增加煤的生物利用度、生物强化和生物刺激来改善,包括:减小煤的粒径、增加孔隙率、煤的预处理、添加营养物质、煤与秸秆共降解、改变微生物所处环境条件等来提高甲烷产量^[5-7]。

利用外加电场提高底物降解率,以增加甲烷产量的方法主要应用于污泥处理领域,已经有研究证明外加电场可以有效提高污泥处理效果^[8]。在外加电场辅助传统厌氧发酵产甲烷系统中,附着在阳极的产电微生物通过呼吸作用将煤中的有机物氧化,产生电子并传递到阳极,这是外加电场辅助传统厌氧发酵系统成功运行的关键^[9]。阴极接收从外电路传来的电子以及从反应液中传来的质子,然后在产甲烷菌的作用下与电子结合,通过还原二氧化碳生成甲烷^[10]。研究表明,当缺乏电子受体时,电子传递效率很低,降低了生物降解有机物的持久性,电极可以作为电子受体以促进厌氧降解^[11]。因此,在外加电场的作用下可以有效促进煤的降解,增加甲烷产量。在外加电场的作用下不但能提高有机物的降解速率以及二氧化碳的捕获能力^[12-13],而且能使一些在热力学上不能自发进行的反应自发进行^[14]。由于其底物利用范围广、降解率高,系统运行性能稳定而得到广泛运用。PIAO 等^[5]研究了生物电化学厌氧反应器对煤转化为生物甲烷的促进作用。其结果表明在 1.0 V 的电压条件下甲烷产量增

加到 52.5 mL/g,这说明外加电场在提高煤的甲烷转化率方面具有很大的潜力,具有良好的应用前景。

然而,外加电场作用下,生物甲烷增产的影响因素还未明确。影响外加电场辅助厌氧消化的因素有很多,如电极材料、外加电压等。电极材料为系统提供了反应界面,其性能的好坏会直接影响微生物的吸附生长以及电子传递。一般来说电极材料的选择基于以下 5 个标准:①导电性好;②对微生物无毒性;③支持微生物粘附和增殖的能力;④有较大比表面积;⑤低成本和可扩展性^[15]。电压的大小会直接影响微生物代谢进而影响甲烷的最终产量^[16]。因此,笔者以不同的电极组合和不同的电压梯度为试验条件,探讨了电极材料和电压大小对外加电场辅助厌氧消化系统产甲烷的影响,利用傅里叶红外光谱(FTIR)对煤中官能团进行检测,分析外加电场作用下,生物降解对煤结构的改变,初步探讨外加电场增产生物甲烷的机理,从而为微生物增产煤层气的应用奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验煤样、菌种来源及培养基的配制

试验煤样取自内蒙古宝日希勒露天矿,为褐煤,将煤块放在研钵中研磨成细粉,然后再用 100~120 目(0.125~0.150 mm)的筛子筛分。所用菌群富集自沁水盆地产出水,经多次转接后,获得了稳定的煤降解功能菌群,最大产气量稳定在 39.6 $\mu\text{mol/g}$ 。试验所选用的培养基包括基础培养基、维生素培养基、微量元素培养基和半胱氨酸-硫化钠溶液^[7]。所有培养基的配置操作均在厌氧培养箱中操作。

1.2 外加电场条件优化试验的建立和检测

1.2.1 试验方法

采用传统的单室无膜外加电场反应器,反应器由玻璃瓶改造而成。反应器呈圆柱体,整体高 18 cm,直径为 6.5 cm,总容积为 550 mL,顶空空间 430 mL。阳极和阴极均用钛丝连接到电源上,采用连续可调的直流电压来控制外加电压的大小,试验装置如图 1 所示。

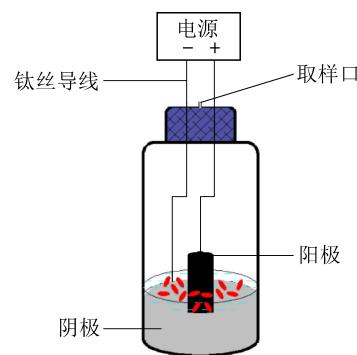


图1 反应装置的结构

Fig.1 Configuration of the reactor

采用褐煤为反应底物,试验前将褐煤在105℃下烘干至恒重。试验所采用的碳毡、不锈钢、石墨棒等用纯净水反复清洗干净,在300℃下高温处理3 h后置于高压灭菌锅中进行高温灭菌。电极材料优化试验采用批次方式运行,共设置6组,每组设置3个平行试验,其中不设置电极的作为空白组、不施加电压的作为对照组,其余不同电极组合情况见表1,每个装置施加1.0 V的电压。电压优化试验共设置4组,每组设置3个平行试验,分别施加0、0.6、1.2、1.8 V的电压。所有装置均放在35℃的恒温箱中进行培养。在试验期间,每隔7 d对气体产量进行分析。

表1 不同电极材料组合

Table 1 Different electrode materials combination

| 阳极 | 阴极 | 组合 |
|--------|--------|----|
| 碳毡(C) | 碳毡(C) | CC |
| 碳毡(C) | 不锈钢(S) | CS |
| 石墨棒(G) | 碳毡(C) | GC |
| 石墨棒(G) | 不锈钢(S) | GS |

1.2.2 傅里叶红外光谱分析

取1 mg干燥试样放入玛瑙研钵中,加入100 mg的溴化钾粉末,研磨成极细的粉末并搅拌均匀,然后压制成薄片。用样品架固定薄片,置于TENSOR 27傅里叶红外光谱仪进行检测。采用DTGS检测器,分辨率设定为2.0 cm^{-1} ,累加扫描16次。

1.2.3 pH值变化的分析

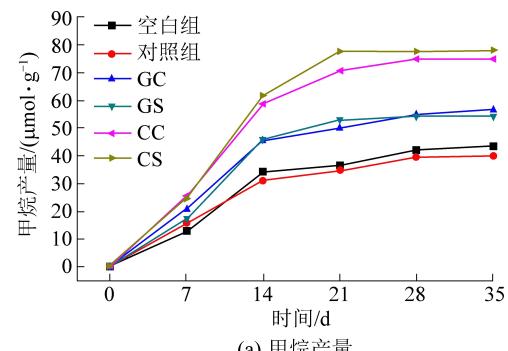
体系中的pH采用pH计进行测定,每隔7 d测量一次。每个电压值下测量3次,取其平均值作为该电压梯度下的pH,并记录数据。

2 结果与讨论

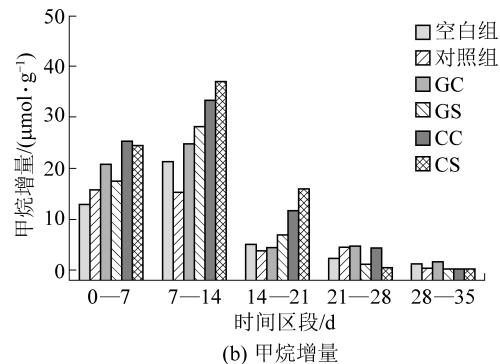
2.1 电极材料对产甲烷的影响

不同电极组合下的甲烷产量变化情况如图2a所示。整体上所有条件下甲烷产量都有增加,但不

同电极组合对甲烷产量的影响不同。随着反应的不断进行,各反应器中甲烷产量差异明显,其中CC和CS的甲烷产量高于GC和GS的甲烷产量并明显高于对照组。不同电极组合下,甲烷的增量变化情况如图2b所示。在前7 d,所有反应器内甲烷产量不高,各电极组合条件下,甲烷产量相差也不大。在第7—14 d时,各反应器内甲烷产生速率明显升高,CS和CC中的甲烷产生速率明显高于其他组。14 d后,所有反应器中产甲烷增量明显减少,产甲烷速率降低。培养结束后,CS、CC、GC、GS和空白组的甲烷产量分别为78.3、75.1、56.6、54.2、43.5 $\mu\text{mol/g}$ 。与对照组(41.0 $\mu\text{mol/g}$)相比,分别高出91%、83%、38%、32%、6%。由此可见,在外加电场的作用下,不同的电极材料组合均能促进煤制生物甲烷产量,但是对甲烷产量的影响不同。其中CS和CC组的厌氧发酵产甲烷速率明显高于对照组。而GC和GS组中甲烷的增产效果较弱。因此,使用合适的电极材料可以显著提高甲烷的产率和产量。



(a) 甲烷产量



(b) 甲烷增量

图2 不同电极组合下生物甲烷产量变化
Fig.2 Variation of biogenic methane production at different electrode combination

从图2a可知,空白组和对照组的甲烷产量相差很小,这说明选用的材料是生物友好型的,不会对微生物的活性造成影响。构建的阳极采用碳毡、阴极采用不锈钢的反应器(CS),在整个厌氧发酵周期结束后甲烷产量最大,这可能是因为用碳毡较大的比表面积和孔隙率^[17]使得菌群更容易富集并附着在

其表面,从而提高了产电微生物的附着量,促进电子传递,提高有机物降解,提高甲烷产生速率。此外,碳毡具有对生物友好、耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优点。而以石墨棒作为阳极时,反应器中的甲烷产量明显低于碳毡作为阳极时的甲烷产量,这可能是因为石墨棒的比表面积比碳毡小,内阻很大^[18]。因此,以石墨棒为阳极的反应器中的产甲烷速率明显低于以碳毡为阳极的反应器甲烷产量。有研究表明:金属阴极具备与碳材料相似的催化活性,其中不锈钢的效果好而且价格低廉,是一种极具前景的阴极材料^[16]。此外,不锈钢被认为是一种很好的制氢催化剂^[19]。综合来看,构建的阳极采用碳毡、阴极采用不锈钢的反应器(CS)中的甲烷产量最大,作为后续试验的最佳电极组合。

2.2 电压对产甲烷的影响

2.2.1 甲烷产量

不同电压下的甲烷产量变化情况如图3所示,甲烷产量在第28 d时基本稳定并达到最大值。整体看,电压对甲烷产量的影响显著。在前7 d甲烷产量较低,而且各个电压条件下的甲烷产量相差不大。随着反应的进行,甲烷产量迅速增加,各电压条件下的产量差异也逐渐增大,在反应结束时甲烷产量基本稳定并达到最大。具体情况如下:在反应结束后电压为0 V条件下的甲烷产量为38.0 $\mu\text{mol/g}$,相比之下,0.6、1.2、1.8 V电压下甲烷产量分别为86.7、96.9、60.5 $\mu\text{mol/g}$,较电压为0 V条件下分别提高了128%、155%和59.2%。这表明不同的电压对最终的甲烷产量有明显影响。

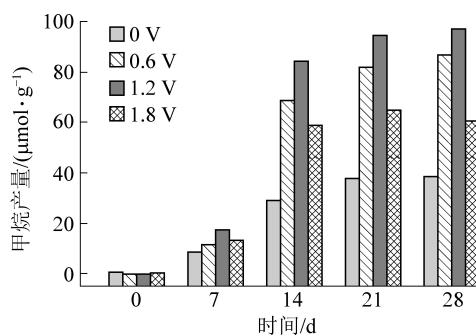


图3 不同电压条件下的煤制生物甲烷产量
Fig.3 Methane production from coal by microbial degradation under different voltages

由于电极表面的非生物反应,外部电压的变化可间接影响溶液的pH,而且还可能影响生物催化剂的性能^[20]。因此,在外加电场反应体系中,外部能量(电流或电压)的优化在提高甲烷产量方面起关键作用^[21]。当电压较低时,可能由于电场对微生物

的刺激强度较弱,菌群分解有机物的速率较慢,进而减弱了菌群和电极间的电子传递速率和最终的甲烷产量。当电压过高时,过大的电压会使得部分细胞膜破裂导致细胞生长缓慢,代谢率降低,从而使甲烷产量降低^[22]。综上所述,电压过低或过高都会对产甲烷的促进作用有所减小。在外加电压为1.2 V时,其甲烷产量和甲烷产生速率达到最大。

2.2.2 溶液pH变化

以褐煤为底物时反应器内发酵液pH的变化情况如图4所示。随着反应的不断进行,溶液的pH先小幅度降低再逐渐升高,在反应结束时体系均呈碱性。其pH分别为7.34(0 V)、7.51(0.6 V)、7.62(1.2 V)、7.29(1.8 V)。当电压小于1.8 V时,溶液pH随外加电压的升高而升高,这一变化趋势与FENG等^[23]的研究结果一致。但当电压为1.8 V时,溶液中的pH明显下降,这可能是由电压过大导致菌群活性降低甚至死亡,抑制甲烷的产生而造成H⁺积累导致的。随着厌氧发酵的进行,反应液的pH缓慢上升。当厌氧发酵到7 d之后,反应液的pH出现较大幅度的上升。这可能是由于在微生物的作用下,大部分酸被利用或转化。也可能是系统中的阴极功能微生物直接从阴极电极表面获得电子还原二氧化碳产甲烷。即H⁺被用于阴极产生甲烷,使得H⁺不断消耗,体系pH增加。此外,系统中产生的二氧化碳也会增加系统的碱度,使系统内的pH上升^[24]。

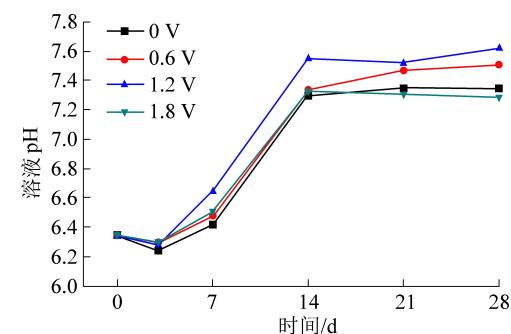


图4 不同电压条件下培养过程中溶液pH变化
Fig.4 Changes of solution pH during cultivations under different voltages

2.3 FTIR分析结果

一般来说,煤基质的结构非常复杂,包括芳香族和脂肪族碳氢化合物以及氮、硫和氧的杂环化合物^[25]。严重降低了微生物的直接作用效率,影响生物煤层气的产率。研究表明,煤与甲烷的生物转化在很大程度上依赖于某些有机组分的存在。为了更加清楚地了解外加电场作用后煤分子结构的变化,利用FTIR技术对煤及产气后残煤的官能团进行检

测,检测结果如图5所示。根据SHAO等^[26]采用的方法,将红外光谱分为:芳香吸收带(700—900 cm⁻¹)、含氧官能团吸收带(1 000—1 800 cm⁻¹)、脂肪吸收带(2 800—3 000 cm⁻¹)和羟基吸收带(3 000—3 600 cm⁻¹)4个波段。

芳香官能团、含氧官能团和脂肪官能团的红外光谱分峰拟合结果如图6所示。对于芳香官能团,经分峰拟合后共得到7个特征峰,主要为二取代苯、三取代苯、四取代苯和五取代苯4类。其中二取代苯和三取代苯在0 V和1.2 V条件下所占比例在总芳香基中占绝对优势。结果表明,芳烃的缩合度较低,芳香官能团主要以低取代形式存在。与0 V条件下的残煤相比,在电场的作用下芳香官能团中各

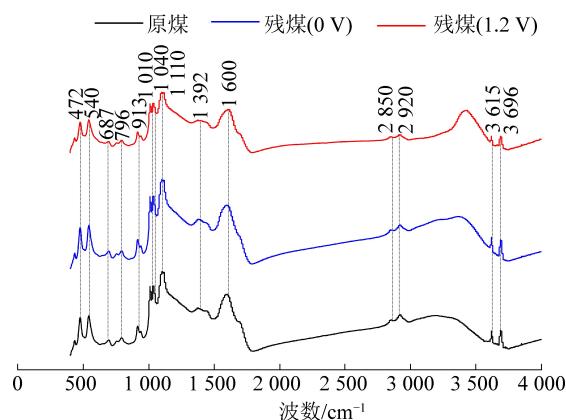
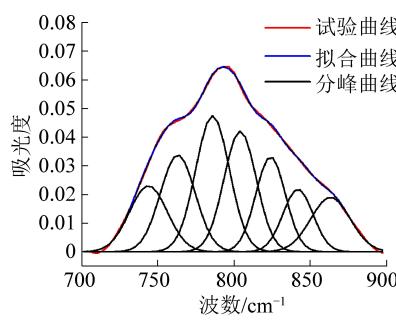
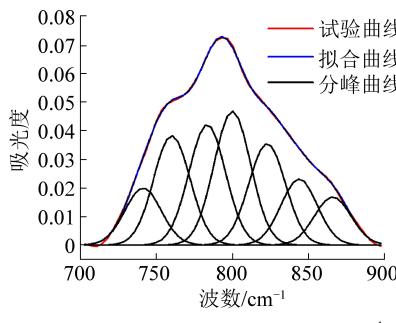


图5 煤样产气试验前后的红外光谱

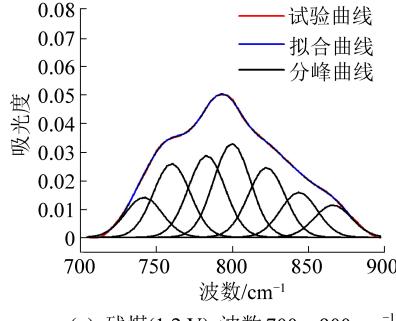
Fig.5 FTIR spectrum of coal samples before and after gas production test



(a) 原煤, 波数 700—900 cm⁻¹

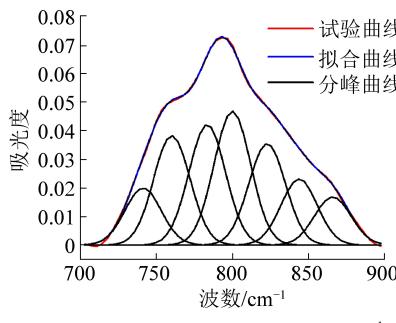


(d) 残煤(0 V), 波数 700—900 cm⁻¹

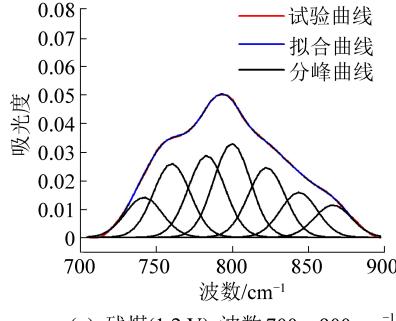


(g) 残煤(1.2 V), 波数 700—900 cm⁻¹

特征峰的伸缩振动强度都有所减弱。在微生物的作用下煤的芳环结构被破坏,使得芳香官能团区域内的峰的伸缩振动强度减弱,说明外加电场促进了煤中



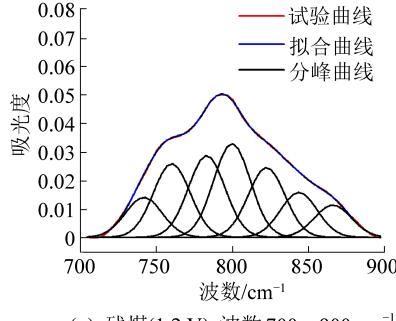
(b) 原煤, 波数 1 000—1 800 cm⁻¹



(e) 残煤(0 V), 波数 1 000—1 800 cm⁻¹

(h) 残煤(1.2 V), 波数 1 000—1 800 cm⁻¹

(c) 原煤, 波数 2 800—3 000 cm⁻¹



(f) 残煤(0 V), 波数 2 800—3 000 cm⁻¹

(i) 残煤(1.2 V), 波数 2 800—3 000 cm⁻¹

图6 芳香官能团、含氧官能团、脂肪官能团的红外光谱分峰拟合结果

Fig.6 FTIR curves-fitting results for aromatic functional groups, oxygen-containing functional group and aliphatic functional groups of coal samples

芳香类大分子的微生物降解。

含氧官能团经分峰拟合后共得到14个特征峰,在此范围内主要包括酚类中C—OH的拉伸振动、醚

中 $C—O—C$ 的不对称拉伸振动、芳香环中碳碳双键的骨架振动以及 CH_2 和 CH_3 的变形振动。1 000~1 300 cm^{-1} 范围内的吸收带较强,这主要是由苯酚和醚的 $C—O$ 伸缩振动引起的,表明含有大量的苯酚、醇、醚、酯等。1 390 cm^{-1} 处的吸收带主要是由于 $—CH_2$ 的不对称变形引起的。1 600 cm^{-1} 处的强吸收带归因于芳环碳碳双键的伸缩振动。从图6可以看出,电场作用后各位置的吸收峰的强度明显减弱。与0 V 条件下的残煤相比,1.2 V 条件下残煤的醚氧键和羧基、羰基有较大幅度减少。这是因为碳与杂原子之间的化学键比脂肪族或芳香族 $C—C$ 键的解离能更低^[27]。杂原子与正构烷烃相比难以降解,但较支链烷烃、单环饱和烃、单芳烃和多环芳烃更容易,因此,杂原子化合物具有很高的生物利用度和反应性^[28]。这些结果表明,在外加电场的作用下,煤中的杂原子化合物更容易被产甲烷的混合菌群破坏和利用。

脂肪官能团经分峰拟合后共得到7个特征峰。在1.2 V 条件下残煤的各个峰的强度均明显低于原煤和0 V 条件下的残煤峰的强度。与原煤和0 V 条件下的残煤相比,1.2 V 条件下的残煤中醛基 CH 的拉伸振动、脂链或脂环中 CH_3 的对称拉伸振动、芳香环 CH_3 伸缩振动和脂链上 CH_3 的不对称拉伸振动均出现不同程度的下降。这说明在外加电场的作用下使得煤中的甲基含量明显变少,脂肪链侧链断裂使得脂肪链的分叉程度降低,煤中的脂肪长链较多。褐煤中脂肪烃被发酵菌降解,并为产甲烷菌提供了有效的碳源^[29]。

3 结 论

1)电极材料优化试验结果表明,构建的CS反应器中最终甲烷产量为78.3 $\mu\text{mol/g}$,比对照组(41 $\mu\text{mol/g}$)高出91%,增产效果最好。

2)电压优化试验结果表明,不同的电压对最终的甲烷产量影响不同。反应结束后,在1.2 V 条件下甲烷产量达到96.9 $\mu\text{mol/g}$ 的峰值,比0 V 条件下高出155%。相比之下0.6、1.8 V 条件下的甲烷产量较0 V 条件下分别提高了128%和59.2%。最佳电压为1.2 V。

3)FTIR分析结果表明,在电场的作用下芳香官能团中各特征峰的伸缩振动强度都有所减弱,煤的芳环结构被破坏,使得芳香官能团区域内峰的伸缩振动强度减弱。含氧官能团中的醚氧键和羧基、羰基有较大幅度减少。脂肪官能团中各个峰的强度均明显低于原煤和0 V 条件下的残煤。外加电场促进

了煤的微生物降解,从而提高了生物甲烷产量。

参考文献(References):

- [1] 郭红光,王飞,李治刚.微生物增产煤层气技术研究进展[J].微生物学通报,2015,42(3):584~590.
GUO Hongguang, WANG Fei, LI Zhigang. Research progress of microbially enhanced coalbed methane [J]. Microbiology, 2015, 42 (3):584~590.
- [2] 叶建平,陆小霞.我国煤层气产业发展现状和技术进展[J].煤炭科学技术,2016,44(1):24~28.
YE Jianping, LU Xiaoxia. Development status and technical progress of China coalbed methane industry [J]. Coal Science and Technology, 2016,44(1):24~28.
- [3] ZHANG J, PARK S Y, LIANG Y S. Finding cost-effective nutrient solutions and evaluating environmental conditions for biogasifying bituminous coal to methane exsitu [J]. Applied Energy, 2016 (165):559~568.
- [4] SCOTT A R. Improving coal gas recovery with microbially enhanced coalbed methane [M]//Mastaletcz M, Glikson M, Golding S. Coalbed methane: scientific, environmental, and economic evaluations. Netherlands:Kluwer Academic Publishers,1999:89~111.
- [5] PIAO D M, SONG Y C, KIM D H. Bioelectrochemical enhancement of biogenic methane conversion of coal [J]. Energies, 2018, 11 (10):2577.
- [6] PARK S Y, LIANG Y. Biogenic methane production from coal: a review on recent research and development on microbially enhanced coalbed methane (MECBM) [J]. Fuel, 2016(166):258~267.
- [7] 李亚平,郭红光,韩青,等.水稻秸秆与煤共降解增产煤层生物甲烷试验研究[J].煤炭科学技术,2018,46(4):220~226.
LI Yaping, GUO Hongguang, HAN Qing, et al. Experimental research on enhancing biogenic methane production in coal seam by co-degradation of rice straw and coal [J]. Coal Science and Technology, 2018,46(4):220~226.
- [8] CHOI K S, KONDAVEETI S, MIN B. Bioelectrochemical methane (CH_4) production in anaerobic digestion at different supplemental voltages [J]. Bioresource Technology, 2017, 245:826~832.
- [9] ROZENDAL R A, HAMELERS H V M, EUVERINK G J W, et al. Buisman, principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 31(12):1632~1640.
- [10] FU Q, KURAMOCHI Y, FUKUSHIMA N, et al. Bioelectrochemical analyses of the development of a thermophilic biocathode catalyzing electromethanogenesis [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(2):1225~1232.
- [11] LI X, ZHAO X, ZHANG X, et al. Restructured fungal community diversity and biological interactions promote metolachlor biodegradation in soil microbial fuel cells [J]. Chemosphere, 2019, 221: 735~749.
- [12] HAMELERS H V M, HEIJNE A T, SLEUTELS T H J A, et al. New applications and performance of bioelectrochemical systems [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2010, 85 (6): 1673~1685.
- [13] LOGAN B E, KORNEEL R. Conversion of wastes into bioelectricity

- and chemicals by using microbial electrochemical technologies [J]. *Science*, 2012, 337(6095): 686-690.
- [14] CHENG S, LOGAN B E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(47): 18871-18873.
- [15] LOGAN B E, DOUGLAS C, SHAOAN C, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008 (42): 8630-8640.
- [16] 胡凯,贾硕秋,陈卫.微生物电解池构型和电极材料研究综述[J].*能源环境保护*,2016,30(5):1-8.
HU Kai, JIA Shuoqiu, CHEN Wei. Review on configurations and electrode materials of microbial electrolysis cell [J]. *Energy Environmental Protection*, 2016, 30(5): 1-8.
- [17] 蒋阳月,徐源,陈英文,等.微生物电解池制氢技术的研究进展[J].*现代化工*,2012,32(10):34-38.
JIANG Yangyue, XU Yuan, CHEN Yingwen, et al. Progress in hydrogen production using microbial electrolysis cell [J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, 32(10): 34-38.
- [18] 印霞斐,刘维平.电极对微生物燃料电池同时处理有机废水和含铜重金属废水产电性能的影响[J].*化工进展*,2015,34(4):1152-1158.
YIN Xiafei, LIU Weiping. The effects of electrode on the electricity generating capacity of microbial fuel cell in the treatment of organic waste water and copper-contained heavy metal wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(4): 1152-1158.
- [19] TAO B O, ZHU X, ZHANG L, et al. A new upgraded biogas production process: Coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014(45): 67-70.
- [20] GUO X S, LIU J X, XIAO B Y. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1342-1347.
- [21] ZHAO Z, ZHANG Y, QUAN X. Evaluation on direct interspecies electron transfer in anaerobic sludge digestion of microbial electrolysis cell [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 200: 235.
- [22] DING A, YU Y, SUN G. Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 283: 260-265.
- [23] FENG Y, ZHANG Y, CHEN S. Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron-graphite electrode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 787-794.
- [24] TUROVSKIY I S, MATHAI P K, MATHAI P K. Waste water sludge processing [M]. America: John Wiley & Sons Inc, 2006: 1-354.
- [25] BORIS W, MARGARITA M, PARISI V A, et al. Field and laboratory studies on the bioconversion of coal to methane in the San Juan Basin [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2012, 81: 26-42.
- [26] SHAO P, WANG A, WANG W. Effect of chemical structure of lignite and high-volatile bituminous coal on the generation of biogenic coalbed methane [J]. *Fuel*, 2019, 245: 212-225.
- [27] SAVAGE P E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2000 (54): 109-126.
- [28] WANG A, SHAO P, LAN F, et al. Organic chemicals in coal available to microbes to produce biogenic coalbed methane: A review of current knowledge [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 60: 40-48.
- [29] ZHOU S, LIU D, CAI Y, et al. Effects of the coalification jump on the petrophysical properties of lignite, subbituminous and high-volatile bituminous coals [J]. *Fuel*, 2017, 199: 219-228.