

第六章 基于微生物电化学技术平台的碳增值

Jayesh M. Sonawane¹, Zhiyong Jason Ren² and Deepak Pant^{2*}

¹Department of Chemistry, Alexandre-Vachon Pavilion, Laval University, 1045, avenue de la médecine, local 4064E, Quebec, Canada G1V 0A6

²Department of Civil and Environmental Engineering & Andlinger Center for Energy and the Environment, Princeton University, Princeton, NJ 08544, USA

³Separation & Conversion Technology, Flemish Institute for Technological Research (VITO), Boeretang 200, Mol 2400, Belgium

*Correspondence: deepak.pant@vito.be

6.1 引言

世界经济增长目前依赖于化石燃料等不可再生资源。这些资源消费产生过多的温室气体，引起全球气候变化，导致洪水和干旱、海平面上升以及更频繁的自然灾害(Bhatia et al., 2019; Lu et al., 2018)。全球 CO₂ 排放量已增加到约 355 亿吨，CO₂ 的捕获和利用成本很高(MacDowell et al., 2017)。与此同时，城市固体废物（20.1 亿吨）和污水（约 1000 km³）等大量含有机碳的废物流也因高昂的处置和处理成本而成为主要的环境挑战(Kaza et al., 2018; Unesco, World Water Assessment Programme, 2012)。另外，这些富含碳的废料（固体、液体和气体）可以频繁地重复使用。在这种情况下，可以生产增值能源和产品，以增加该过程的价值，并改变废物计价行业。最近，美国能源部生物能源技术办公室 (BETO) 报告称，美国从食物垃圾、粪便、油、脂肪、油脂和污泥中产生了 5000 万吨有机废物。结合含碳气体废物，总共可以回收 2.6 千万亿英热单位的可再生能源 (DOE 2017)。已经开发了不同的技术以实现碳增值，包括生物化学、光化学、电化学和热化学工艺，它们都具有各自一些优势和特定的挑战 (DOE 2017)。

微生物电化学技术 (MET) 是一种平台技术，利用电活性微生物催化生物电化学反应，从废碳材料中产生能量(Wang & Ren, 2013; Zou & He, 2018)。在这个过程中，氧化和还原反应首次在合适的环境条件下分别产生。该工艺的主要优点是电极既可以用作电子受体(阳极)，也可以用作电子供体(阴极) (Jiang & Zeng, 2019; Pandey et al., 2016)。与其他只有一两个功能的环保技术相比，MET 平台非常灵活，多年来开发了几十个功能。几乎所有的 MET 反应器在阳极都有一个共

同的原理,其中可生物降解的基质,如污水和食物垃圾,被微生物氧化并产生电流(Wang & Ren, 2013)。电流可被直接捕获用于发电(微生物燃料电池, MFC)或用于生产 H_2 和其他增值化学品(微生物电解电池, MEC) (Logan, 2008)。此外,这些来自有机废碳的电子也可用于阴极室减少二氧化碳并生成有机或无机化合物,实现碳捕获和增值的双重好处。微生物电合成 (MES)和微生物电解碳捕获 (MECC) 是 MET 中的两个流行工艺,可以将阴极 CO_2 和阳极有机废物直接转化为产品(Lu et al., 2015; Rabaey & Rozendal, 2010),而电发酵 (EF) 是另一种 MET 工艺,它使用电位来调节不同产品的发酵过程(Nevin et al., 2010)。

6.2 微生物电化学碳增值的原理

6.2.1 在 MES 和 EF 中生物催化 CO_2 捕获和转化为有机化学品

MES 和 EF 的工作原理如图 6.1 所示(Jiang et al. 2019)。在 MES 中,电活性微生物使用固体电极(阴极)作为电子供体,使用 CO_2 作为电子受体进行电合成。电子转移机制可以是直接的,也可以由 H_2 或其他氧化还原剂介导。尽管一些电活性微生物,如地杆菌和梭状芽孢杆菌,已报道在环境条件下通过导电纳米线或 c 型细胞色素直接利用细胞外电子转移(DEET) (Lovley & Nevin, 2011),电子梭,如原位生成的 H_2 或其他小分子,如甲酸盐和黄素,被认为在电子转移介质中发挥重要作用(Blanchet et al., 2015)。

相比之下,EF 中的电极并不是唯一的电子源。相反,它通过调节氧化还原电位 (ORP) 和 $NAD^+/NADH$ 比率来影响自驱动发酵的通量(Moscoviz et al., 2016)。细胞外 ORP 对应于电解质中存在的电子的活性, $NAD^+/NADH$ 比值代表细胞内 ORP,它控制基因表达和酶合成以实现整体代谢活性。因此,调节反应器中的氧化还原电位会影响发酵途径和产品谱系。

EF 可分为阳极 EF 和阴极 EF。在阳极 EF 中,电极是从微生物基质氧化中接收电子的电子受体。对于 EF 阴极,工作电极是电子供体,微生物可以根据氧化还原电位来合成不同的产物。电极和微生物之间的电子转移可以是双向的。尽管如此,与 MES 相比,在 EF 反应器中发酵细菌和电活性细菌之间的共养相互作用被发现,并且占主导地位并发挥重要作用,这主要是由于需要降解废料中存

在的复杂有机物(Choi & Sang, 2016)。

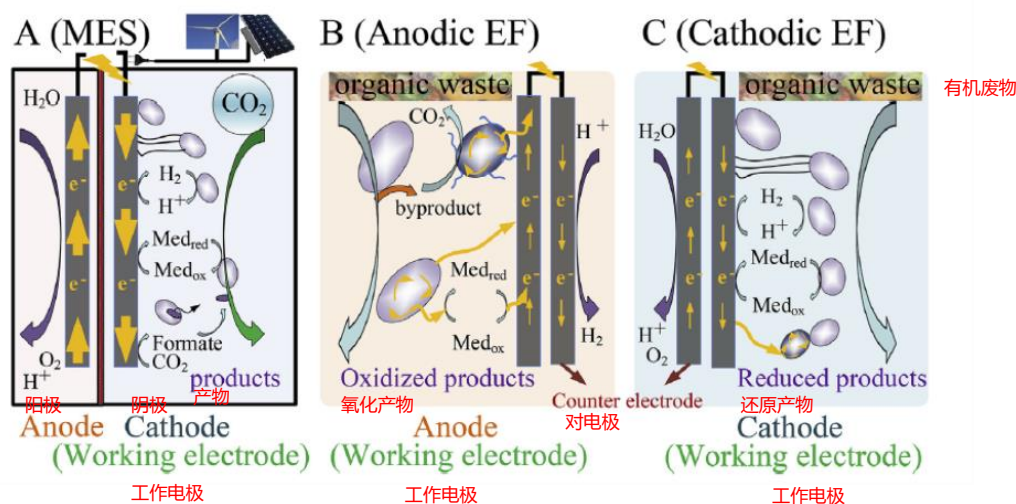


图 6.1 微生物生态系统 (MES)和电发酵 (EF) 原理示意图: (a)MES 减少 CO_2 。(b)在阳极 EF 中,工作电极(阳极)接受来自微生物的电子。(c)在阴极 EF 中,工作电极(阴极)为微生物提供电子。图片基于之前的研究重绘,征得 Jiang et al. (2019)的许可。

6.2.2 MECC 中的 CO_2 捕获和矿化

MECC 反应器与其他 MET 具有相同的阳极反应,通过微生物氧化废弃的有机碳,以实现污水处理和电子提取(Lu et al., 2015; Zhu & Logan, 2014)。然后电子被阳极接受并通过外部电路转移到阴极,在那里它们将水还原以产生 H_2 和 OH^- 。这种操作会在阳极和阴极之间产生 pH 梯度,阳极由于 H^+ 的积累酸性增强,而阴极由于 OH^- 的积累碱性增强。据报道,不同的反应器设计利用这种 pH 差异来溶解硅酸盐矿物(例如硅灰石 CaSiO_3 或粉煤灰),从而在阳极或单独的酸室中释放金属离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)(Lu et al., 2016; Zhu et al., 2014)。然后金属离子在阴极室中与 OH^- 反应形成金属氢氧化物,其随后与 CO_2 反应导致自发捕获 CO_2 并转化为稳定的碳酸盐或碳酸氢盐产物。图 6.2 展示了 MECC 的两种反应器设计;两者都实现了良好的 CO_2 捕获效率,同时具有 H_2 生产和污水处理能力(Huang et al., 2016)。稳定的金属碳酸盐和碳酸氢盐被收集并现场用于碱度补偿,用于硝化和消化、改善活性污泥的沉降特性,或用于环保用途(Sherrard, 1976; Wett et al., 2004)。

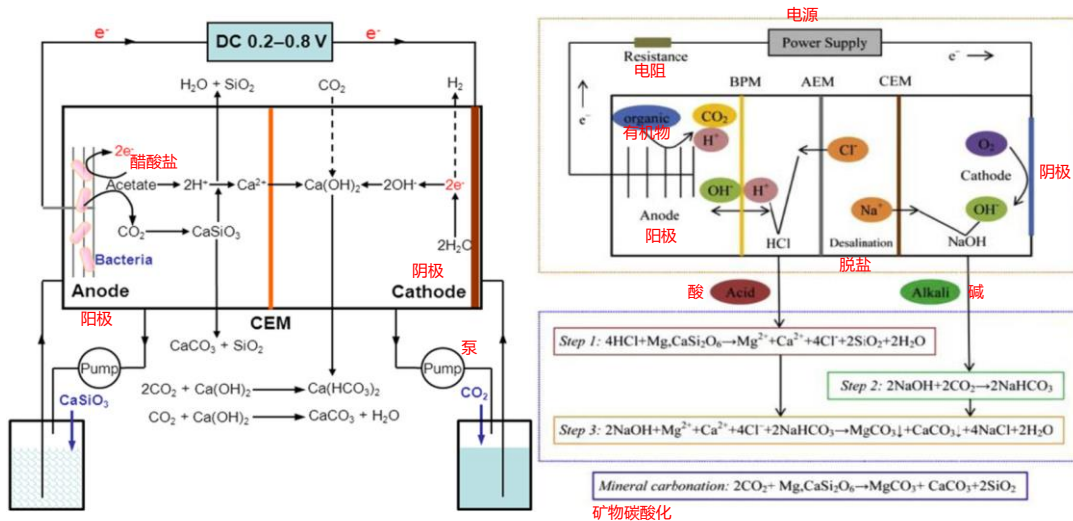


图 6.2 微生物电解碳捕获(MECC)系统原理示意图：(a)能够进行原位 CO₂ 捕获和矿化的综合系统。(b) 一种用于分离酸、碱生成和碳化反应的系统 (Lu et al. 2015; Zhu & Logan, 2014)。

6.3 基于 MES 的碳化合物增值

微生物电合成利用来自污水有机物的低成本电子源来捕获二氧化碳并将其转化为增值有机产品。MES 工艺一般采用天然菌群，在复杂环境中的应用比纯培养菌株或非生物电催化具有更高潜力。此外，在太阳能发电的产量和产品转换上，与植物和光合微生物(<1–3%)相比，这种自我维持的生物催化剂具有高选择性和产量(>10%)(Blankenship et al., 2011)。它不需要高温或高压，因此它在利用可再生电子减少二氧化碳方面表现出良好的潜力，从而形成循环生物经济(Bian et al., 2020)。

自从第一个研究，报告了利用二氧化碳和微生物在电极上的电子产生有机化合物的可行性(Cheng et al., 2009; Nevin et al., 2010)，在了解微生物电子转移、开发可扩展反应器、测试不同的微生物菌株和菌群、评估 MES 碳增值的经济可行性和环境影响等方面取得了显著进展。污水被认为是可再生电子的主要原料来源，也与二氧化碳排放减少相关。由于已发现产甲烷菌和产乙酸菌在 MES 反应器中占主导地位，因此 CH₄ 和乙酸是 CO₂ 还原的主要产物。然而，许多其他具有更高碳数的有机化合物也被报道了。Wood-Ljungdahl 途径被称为自电性细菌的初级代谢，其中乙酰辅酶 A(acetyl-CoA)是从 CO₂ 中产生各种有机化合物的关键中间产物，包括甲酸、丙酸、丁酸、2-氧丁酸、乙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇。图 6.3

显示了乙酸和丁酸的产品滴度和产率在这些年来的变化,可以发现乙酸和丁酸的最高浓度分别为~12和~3 g/L,在过去几年没有明显的改善。相比之下,生产速度的提高缓慢,最高的乙酸产量约为700 g/m²/d (PrévotEAU et al., 2020)。已知浓度较低的关键原因与发酵产物产生的毒性、电活性细菌的缓慢生长和未优化的反应器系统有关(Gildemyn et al., 2015)。

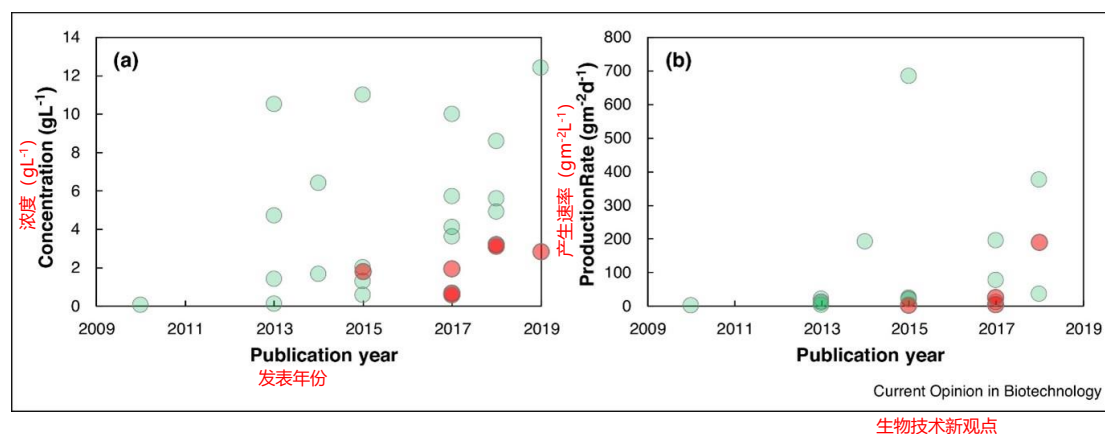
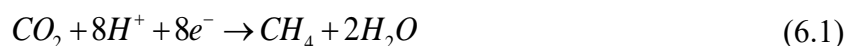


图 6.3 基于 MES 从 CO₂ 生产乙酸和丁酸的历史演变: (a)在阴极电解液中达到的最大浓度。(b)相对于阴极投影表面积的生产速率。绿色圆圈(乙酸),红色圆圈(丁酸) (PrévotEAU et al. 2020)。

6.3.1 MES 中的甲烷或乙酸生产

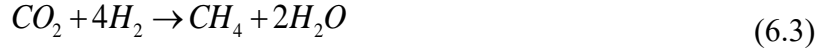
在所有转化中,电甲烷生成是 MES 中最早发现的 CO₂ 捕获功能之一,它在污水应用中显示出良好的潜力(Cheng et al., 2009)。甲烷可以通过 CO₂ 还原产生,既可以从阴极进行直接电子转移(方程式(6.1)),也可以通过中间体(例如 H₂)进行间接电子转移(方程式(6.2)和(6.3)) (Mateos et al., 2020; Nelabhotla et al., 2021):

通过电极的直接电子转移:



通过 H₂ 的间接电子转移:





MES 的一个潜在应用是与厌氧消化 (AD) 相结合, 因为 MES 可以提高整体有机物去除率, 同时通过将 CO_2 转化为 CH_4 来净化 AD 产生的沼气, 因此也提高了 CH_4 的总产量和效率。研究表明, 这种组合产生的气体中二氧化碳含量低于 10%。图 6.4 描述了用实线表示的各种食物垃圾和用虚线表示的污水处理厂, 以及使用联合的 AD-MES 单元。处理厂污水中 COD 浓度范围为 1000 至 8000 mg/L。污水被循环利用, 以减少处理食物垃圾的处理厂入口进料中的总固体。这种 AD-MES 处理厂可以减少污水中的铵、硫化物和 COD 浓度。此外, 通过使用最佳阴极电位和 pH 值, 将 CO_2 电化学还原为 CH_4 。这是通过降低废弃物质的 pH 值来实现的, 这使得沼气中存在的 CO_2 能够溶解。此外, MES 必须设计成使得溶解的 CO_2 能够有效地与从阴极表面释放的电子发生反应的结构(Nelabhotla & Dinamarca, 2019)。

乙酸是 MES 的另一种流行产品 del Pilar Anzola Rojas et al. (2021)。乙酸可在 -0.28 V 的生物学相关条件下以电化学方式产生 (方程式 (6.4)), 略低于 CH_4 生成电位 (-0.24 V) (Rabaey & Rozendal, 2010):

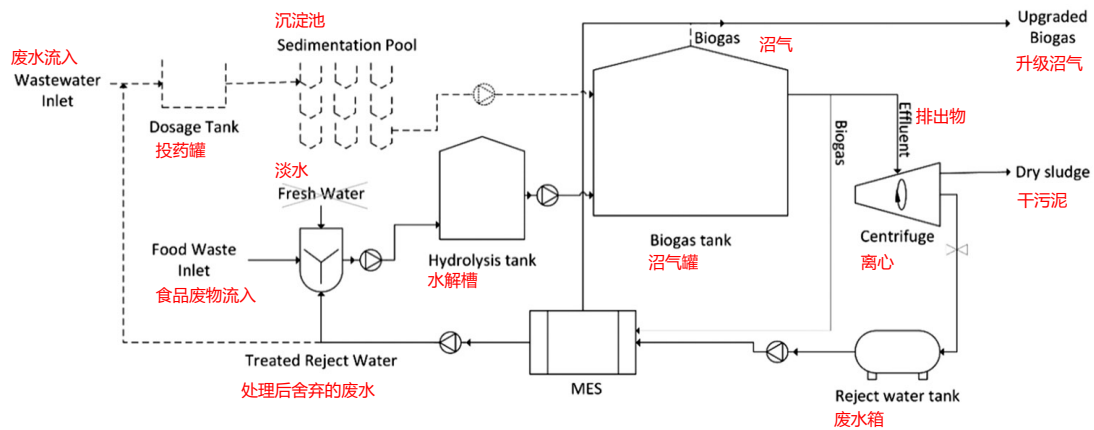
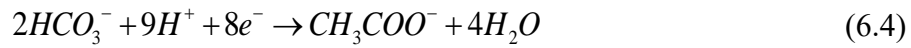


图 6.4 AD-MES 综合处理厂装置 (图重绘自 Nelabhotla & Dinamarca (2019))

表 6.1 利用不同微生物菌株将 CO₂ 转化为乙酸

微生物	电流密度 (A·m ⁻²)	库伦效率 (%)	乙酸的生产速率 (Mm/天)	参考文献
<i>Sporomusa</i>	-0.63	82	1.13	Nie et al. (2013)
	-0.48	86	NA	Zhang et al. (2013)
	-1.7	89	4.68	Giddings et al. (2015)
	-2.1	85	0.17	Nevin et al. (2010)
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	NA	88	0.013	Nevin et al. (2011)
丰富菌种混 合培养	10	35.45-88	0.12-3.96	Bajracharya et al. (2016)
	-44.89	30.25	3.06	Mikkelsen et al. (2010)
	10	16.2-49.4	1.31.3-6.3	Bajracharya et al. (2017)
	-200	84	NA	Jourdin et al. (2016a), Jourdin et al. (2016b)
	-128	29.91	NA	Mohanakrishna et al. (2015)
	10	40-50	1.3	Bajracharya et al. (2015)
	NA	61	11.67	Gildemyn et al. (2015)

最近使用 MES 技术从 CO₂ 中产生乙酸 (约 685 gm⁻² day⁻¹) 是通过使用新制造的电极和适应性微生物培养物实现的(Jourdin et al., 2015)。3D 电泳沉积电极用作生物阴极, 多壁碳纳米管层沉积在网状玻璃碳上。微酸性的 pH 值 (~5.8) 增加了醋酸盐的生产速率, 而电流的影响是单独发生的(Battle-Vilanova et al., 2015)。然而, 在生物膜生长到特定厚度后, 观察到了细菌生长减少。对于混合培养系统, 二氧化碳和电子的乙酸转化效率稳定且优越, 平均分别为 98 ± 4 和 100 ± 1%。这些化合物的高生产率还取决于其他因素, 例如水力停留时间。研究还表明通过增加电池电压或改变不同的参数, 如膜和电极电阻、浓度、pH 值和阳极电位的变化, 可以提高生产率(Blanchet et al., 2015)。一些人发现, 由于悬浮 (浮游) 细菌和生物膜细菌都参与了二氧化碳的还原过程, 因此在连续模式下存在生物量的损失。另外, 浮游细菌的损失也降低了以连续模式运行的反应器的产量, 这是因为以形成生物膜的微生物代替浮游细菌。不断地将 CO₂ 通过培养基或使

用碳酸氢盐作为进料, CO₂ 可用于产乙酸细菌。在接种物方面, 许多研究使用厌氧污泥, 一些研究观察到电极表面向特定微生物科如梭菌科和假单胞菌科的显著转变(Saratale et al., 2017)。文献中报道的其他主要微生物包括硫螺菌属、孢子菌属、梭菌属、蒂氏菌属、弓形杆菌属、绿杆菌属、假单胞菌属、解糖酵母菌和脱硫菌属(Zaybak et al., 2013)。表 6.1 总结了典型的 CO₂ 到乙酸 MES 参数和确定的微生物培养物。

6.3.2 氢在 MES 中的作用

两种关于 MES 向内电子转移到微生物细胞的机制被报道。一些电活性微生物如 *Geobacter* 被发现会产生导电丝和 c 型细胞色素, 在特定氧化还原电位下直接从电极获取电子(Lovley, 2011)。然而, 许多研究报告称, 原位产生的 H₂ 是 CO₂ 还原的直接电子供体, 具有更高的有机转化率, 但确切的机制受阴极工作电位的影响(Blanchet et al., 2015)。例如, 一项研究评估了氢在 MES 阴极上形成的产甲烷生物膜上电子转移中的作用。通过使用微型传感器结合循环伏安法检测原位氢气的产生。Cai et al. (2020) 分析了析氢动态, 并证实了在微米级范围内阴极附近存在与氢相关的电子转移, 他们观察到在 58.10 微米厚的生物膜内形成的古细菌和细菌的共定位群落与微传感器测得的氢梯度相关。

由 MET 或其他可再生能源产生的低成本绿色电力提供动力, 氢气越来越多地通过电解产生, 氢气可作为不同趋化微生物的还原剂(Jack et al., 2021)。这些微生物由可逆氢化酶组成, 可氧化分子氢, 以将 CO₂ 还原为有机化合物, 例如甲烷、乙酸或丁酸(Ganigué et al., 2015)。除了在电极上电化学产生氢气外, 氢气还可以通过微生物发酵产生, 特别是在与混合微生物群落一起工作的反应器中。这种氢源允许 MES 系统在没有电力供应的情况下运行, 从而使间歇运行成为可能(del Pilar Anzola Rojas et al., 2018)。

氢介导的电子转移被认为是一种重要的共享还原性当量的细胞外途径, 以调节生物膜活性的 MESs, 并表现出比直接电子转移途径更高的反应器性能。直接电子转移只能提供低电流密度, 但电催化制氢是可调的。来自电极的氢气供应可以随着电流密度的增加而增加, 但由于与非生物制氢相比, 它们的代谢速度较慢, 因此高产氢率不一定会导致微生物对 CO₂ 的高转化率。因此, MES 反应器中的

氢气供应和消耗之间需要保持平衡。研究报告称,在电极发生剧烈析氢的条件下,可以从电极上消除生物膜。此外,虽然电解水需要碱性条件,但在 MES 阴极中,生物反应的 pH 值需要保持在中性附近。因此,可以通过将微生物气液接触器连接到水电解池的下游来制造混合 MES 系统。

6.3.3 MES 平台中 CO₂ 的增值潜力

MES 工艺为同时进行 CO₂ 增值和污水处理提供了一条有前景的途径。尽管试点和全规模系统仍有待测试,但初步研究评估了使用 MES 平台生产不同化学品的经济潜力和环境效益。图 6.5(a) 和(b) 显示,甲烷和乙酸等大批量生产的产品具有更高的总产品价值和市场规模(Jiang et al., 2019)。尽管如此,具有较高单位价值的产品,例如 2-氧代丁酸,可能由于其较高的单位价值而具有较高的利润率。此外,小分子可用作前体,通过链延长或合成来生产更高价值的化学品。除了经济效益外,CO₂ 捕集潜力如图 6.5(c) 和 (d) 所示。根据不同产品的单位摩尔数将使用不同产品所需的 CO₂ 摩尔量,从最大产率,可以看出碳数较高的产品具有较高的转化率。整体 CO₂ 转化潜力在很大程度上取决于化学品的生产率和世界市场规模。由于碳数和转化率的良好结合,醋酸盐(近 10 吨/m³·年)比其他化学品具有更高的市场潜力。这样的分析为二氧化碳捕获潜力提供了很好的见解,这可能会导致额外的碳信用额。

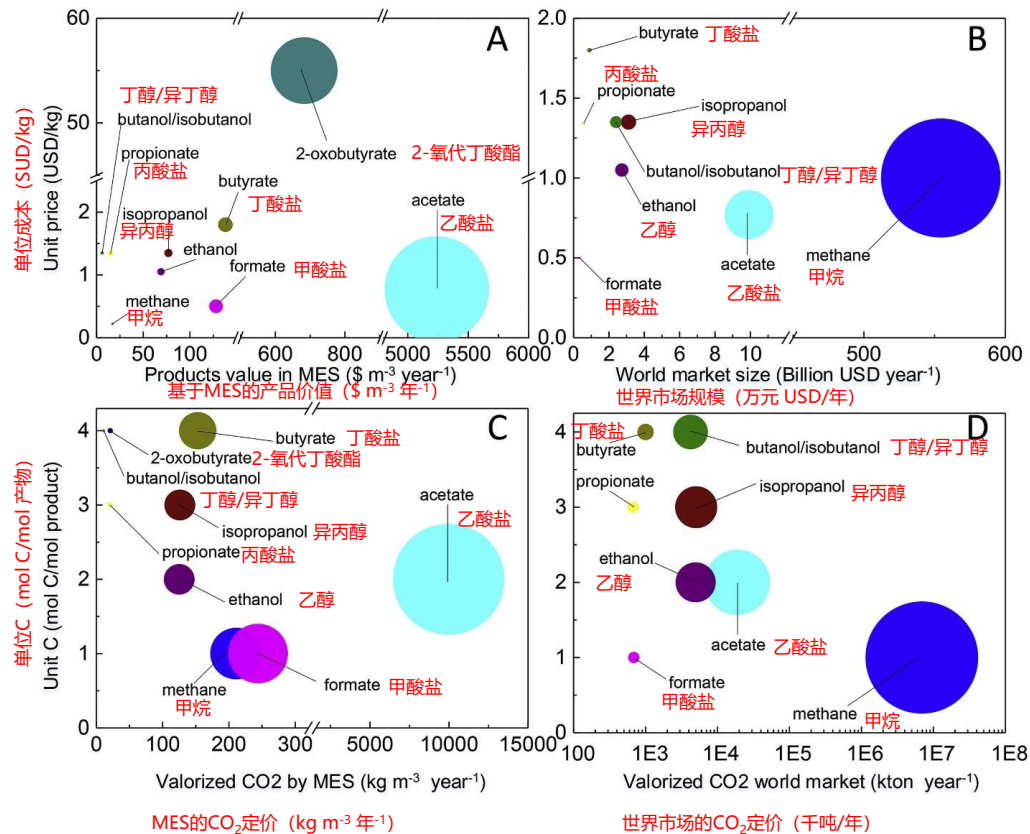


图 6.5 从经济和碳利用方面初步分析 MES 的 CO₂ 增值潜力。对于每个圆，Y 轴值确定中心的位置，而 X 轴值确定半径。半径范围对 Y 轴没有意义。(a)MES 反应器中产生的不同化合物的产品价值，通过将单价乘以最大生产率计算得出。(b)生产的每种化合物的世界市场规模与它们的单价。(c)不同产品的 CO₂ 转化潜力，这是通过单位转化率乘以每种化合物的最大产量来计算的。(d)基于 MES 中每种化合物产量的 CO₂ 转化的世界市场规模（图重绘自 Jiang et al. (2019)）。

6.4 通过电发酵对碳化合物进行增值

电发酵 (EF) 是一种利用电化学影响微生物代谢的过程，但与 MES 不同，其主要目的是调节发酵途径，将有机废碳转化为更高价值的产品。在阳极电发酵中，工作电极 (WE) 充当阳极并接受有机废物产生的电子以形成氧化的最终产品。相反，工作电极在阴极电发酵中提供电子，充当阴极以提供还原产物。NAD⁺/NADH 比率代表细胞内 ORP，因为细胞内氧化还原稳态，控制基因表达和酶合成用于整体代谢活动。因此，如果人为调节氧化还原电位，则可以调节发酵途径以产生不同比例的产物 (Jiang et al., 2018)。

6.4.1 阳极和阴极 EFs 的机理

阳极 EF 使用电极作为电子接收器来提高产品选择性和生产率。从理论上讲,系统中可以使用任何可生物降解的基质,并且产品特性可能会因原料、接种物和操作条件而显著变化。当需要产品升级时,可以利用阳极 EF。已经提出使用电极来代替其他电子受体,例如氧气,以实现目标产物的产生和节能。然而,由于 EF 本质上仍然是一个发酵过程,因此产品主要是 H₂、酒精和挥发性脂肪酸。对于转基因菌株或混合培养物,其他产品如乙酰丙酮,赖氨酸、聚-β-羟基丁酸 (PHB) 和 2-酮基葡萄糖酸也已被报道(Jiang et al., 2019; Nikhil et al., 2015)。例如,可以通过调节阳极电位和自分泌介质的浓度来增强阳极 EF 中的 H₂ 产生,尽管需要仔细平衡 H₂ 产生和随后的产甲烷菌消耗 (Chandrasekhar et al., 2014)。乙醇可以使用工程化细菌菌株(如 *Shewanella oneidensis*) 从甘油中生产,其滴度可能高于混合培养发酵中的(Russell et al., 2015)。在 0.6 V 下, *Ralstonia eutropha* 的活性也可以在这样的系统中形成 PHBs 等更高价值的产物 (Nishio et al., 2013)。

在阴极 EF 中,电极用作氧化反应的直接或间接电子源,以调节产物选择性和生产率。这导致细胞内 NADH 含量增加并减少最终产物。例如,将+0.045 V 的工作电位施加于巴氏梭菌时,阴极 EF 用于刺激甘油产生 1,3-丙二醇(1,3- pdo) (Choi et al., 2014)。类似的产品也可以通过使用混合培养基来实现,工作电位被认为是形成微生物群落的决定因素,因此也是代谢物分布的决定因素。例如,通过将起始工作电位从 -0.8 V 降低到 -1.1 V,优势群落从 *Veillonellaceae* (56–72%) 变为梭菌科 (55–57%),伴随着产品从丙酸盐转变为 1,3-PDO (Xafenias et al., 2015; Zhou et al., 2013)。

6.4.2 EF 与厌氧消化的协同作用

电发酵在改善价值定位或厌氧发酵、消化方面具有良好的潜力。考虑到 AD 是一个没有外部电子受体或能源输入的封闭系统,在生物转化过程中,生成物 (CH₄)的每电子吉布斯能变化比其他任何有机化合物都要低,趋于达到热力学平衡。在这种情况下,EF 提供了一种调节发酵途径的新方法,通过使用外部电极作为替代电子源或电子汇来控制纯的或混合培养系统的氧化还原电位,改变电子

转移过程，从而塑造微生物群落和活性以提高所需产品的产量和速率。

如果沼气是目标产物，EF 或电极可以增加 AD 工艺的稳定性并加速产甲烷（图 6.6）。AD 工艺对应于由微生物联合体进行的一系列氧化和还原反应。已知种间氢转移(IHT) 在连接有机基质降解和产甲烷过程中发挥关键作用。然而，在用于甲烷生产的 EF 系统中，许多研究都观察到了种间电子转移(IET)。电极不依赖于 H_2 介导的电子转移，而是直接促进共养微生物之间的 IET 过程。发酵细菌、产甲烷菌和电活性微生物构成了主要的共养群落。最近，研究发现 EF 中氢化产甲烷菌的丰度比常规 AD 增加了 17 倍，而乙酰化产甲烷菌的组成几乎保持不变(Gajaraj et al., 2017)。研究提出假设， CO_2 还原是甲烷生成的主要途径，其中电子由电活性细菌提供，如 *Geobacter* 降解有机酸或从阴极收集电子。此外，由于阴极上产氢量的增加以及随后产氢甲烷菌的利用，IHT 也会增强(Villano et al., 2017)。例如，Liu et al. (2019)发现通过将碳刷电极引入厌氧消化，VFA 浓度比常规 AD 控制下降得更快，表明加速稳定。在低电压(0.8 V)条件下，甲烷产量增加了 26.3%，顶空甲烷含量增加了近 30%。群落分析表明，电流刺激了产氢甲烷菌的生长，阴极处出现了低丰度的地杆菌。然而，乙酸甲烷菌仍然占古菌群落的很大一部分。

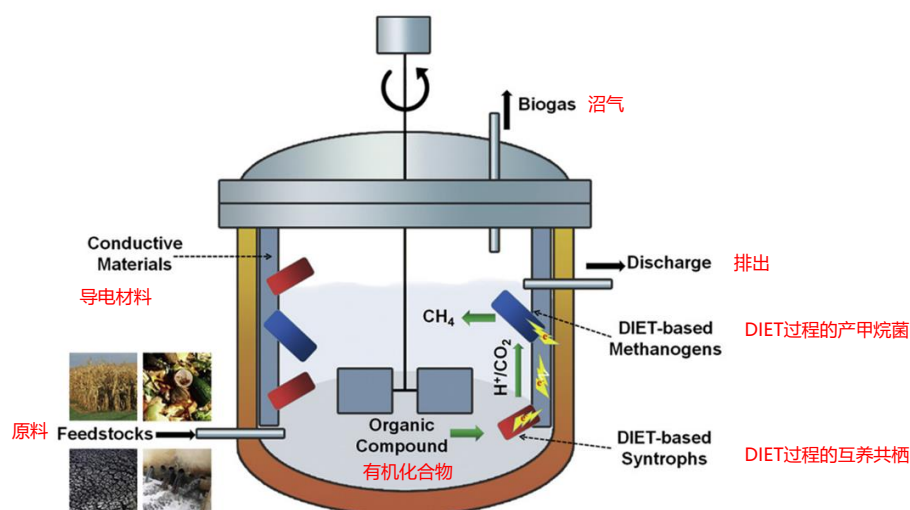


图 6.6 带有电极以实现电发酵的厌氧消化/发酵系统示意图（图重绘自 Zhao et al. (2020)）

虽然 AD 生产可再生沼气，但由于沼气价值低以及对其温室气体效应的担忧，它在经济可行性和环境问题方面面临挑战。抑制产甲烷作用的最新进展允许重新调整 AD 工艺以抑制产甲烷作用并促进短链 VFA 和醇的生产，因为此类产品不仅自身带来价值，它们也是生产更高价值的化学前体，例如 PHB、生物燃料、中链脂肪酸 (MCFA) 和单细胞蛋白 (SCP)等化学物质(Zhu et al., 2021)。通过控制 EF 反应器中的氧化还原电位，可以影响发酵途径并随后调节产物谱系。最近的研究证实，电化学电位控制对天然菌群厌氧发酵产物分布具有调控作用。Jiang et al. (2019) 揭示了在-1.0、-0.6 和-0.2 V（相对于 Ag/AgCl）的不同工作电位下的产物光谱特点，其中电子由阴极流到阳极。当施加-0.2 V 的工作电位时发现，电极电位比开路电位（-0.55 V）更正。因此，当电子流向电极时发生阳极电发酵反应。相反，当施加的电位比开路电位（-0.6 和-1.0 V）更负时，就会产生阴极 EF 条件，其中工作电极成为电子源。结果表明，更多的负电位导致更高的 CH₄ 积累，而更多的正电位表明产甲烷活性受到抑制。例如，在中性 pH 值下，将电势从 -1.0 增加到 -0.2 V 会大大减少 68% 的产甲烷作用和 58% 的乙酸生成。丁酸产量增加 25%，而丙酸浓度保持稳定。实验室研究表明，通过比较最终的发酵产物和底物，可以获得 61-78% 的碳回收率和 70-87% 的电子回收率，并根据工作电位的差异调整每种产品的谱系。由于 EF 被认为是一种受电化学影响的自发发酵，因此工作电极的电子消耗或贡献对电子平衡的贡献有限，能量消耗较低。

6.5 MECC 中的 CO₂ 矿化

与 MES 和 EF 不同，MECC 使用阴极上的碳酸盐化学物质，将 CO₂ 转化为碳酸盐或生物碳酸盐。迄今为止，大多数 MECC 研究都是在实验室规模上进行的，但有几家公司正在努力扩大系统规模。与生物 CO₂ 减排相比，MECC 的效率和产量都很高。例如，一项现场研究报告称，通过使用工业废水作为电解质，高达 93% 的总 CO₂ 被捕获并转化为碳酸盐(Lu et al., 2015)。这包括污水中有机氧化产生的 CO₂ 和引入系统的外源 CO₂。这意味着 MECC 可以变成负碳并捕获比其产生的更多的二氧化碳。有机物去除率在 56-100%范围内，据报道，由于阴极室产生高速氢气，捕获的 CO₂ 的净能量增益为 -2 kJ mol⁻¹。已经测试了不

同的工艺，包括使用工业 CO₂ 源(5-15%)和空气中的环境 CO₂ 与离子交换树脂结合进行预浓缩。另一项研究分别在两个单独的反应室中收集酸和碱溶液。酸用于溶解作为阳离子源的硅酸盐矿物，碱溶液用于捕获 CO₂。酸和碱在实验室反应器中生产，生产效率分别为 35% 和 86%。大约吸收的 44%二氧化碳被固定为碳酸镁或碳酸钙(Zhu et al., 2014)。

MECC 工艺可用于市政污水和工业废水，尤其是盐度较高的污水。与传统微生物电化学工艺的性能受限于市政污水中的低电导率和碱度不同，MECC 在硅酸盐和 CO₂ 溶解过程中增加了电导率和碱度，因此不需要碱度修正。此外，该工艺有利于碳酸盐沉淀，因为它减少了出水中 TDS 的积累。MECC 应用的一个理想例子是香港市，该市使用超过 2.7 亿 m³的海水为 600 万人冲厕，这导致了高盐度污水的排放。超过 21 个城市正在考虑采取类似做法来解决淡水短缺问题(Lee et al., 2015)。其他含盐污水，如石油和天然气采出水和燃煤电厂污水，也是理想的市场，由于它们具有高导电性和缓冲容量，已被测试具有高效率性。这些污水中存在的高浓度金属阳离子，例如 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Sr²⁺和 Ba²⁺，有助于碳酸盐沉淀。此外，粉煤灰可用作替代硅酸盐的阳离子源，实现粉煤灰碳酸化、CO₂ 捕获和矿化、盐水污水处理的多组废物管理(Lu et al., 2016)。

MECC 工艺捕获污水处理过程中产生的 CO₂，并从其他来源(例如烟道气，甚至可能来自空气)中捕获更多的 CO₂。这为水资源回收设施(WRRF) 和附近的二氧化碳排放行业(如发电厂、水泥厂和炼油厂)带来了显著的协同效益(Lu et al., 2015, 2018) (图 6.7)。有趣的是，其中许多设施与主要的 WRRF 位于同一地点或附近。污水处理设施可以帮助捕获和固定附近点源排放的二氧化碳，并产生碳排放权，排放方可以通过避免使用昂贵和能源密集型的 CCS 系统来节省成本，同时仍然符合 EPA 关于减少碳污染的要求。发电厂产生的富含钙/镁的飞灰可用作硅酸盐补充剂，以促进 CO₂ 矿化。对于附近没有点源的 WRRF，MECC 可以帮助从好氧或厌氧处理过程中捕获 CO₂。当该工艺与市售离子交换树脂的预浓缩工艺相结合时，即使是空气捕获也是可行的(Huang et al., 2016)。

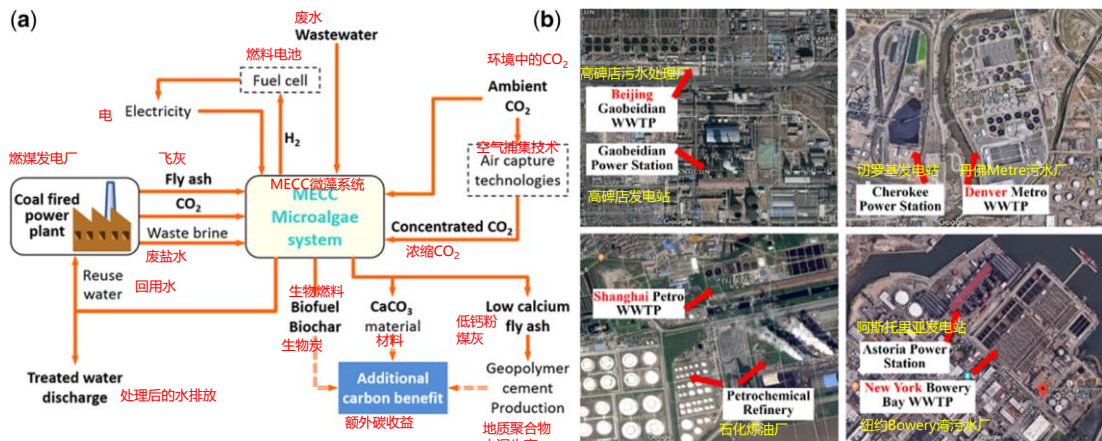


图 6.7 (a)配备 MECC 的水资源回收设施(WRRF)和 CO₂ 点源之间的互惠关系示意图。(b)CO₂ 点源和 WRRF 共址示例, 可在北京、上海、纽约市和丹佛实现碳捕集利用互补(Lu et al., 2015, 2018)。

研究还对 MECC 系统进行了初步经济分析, 发现减排一吨 CO₂ 的净成本可能为 48 美元(Lu et al., 2015), 这是根据 CO₂ 捕集成本 (资金加运营成本), 潜在的成本补偿 (氢气和污水处理的收入), 并通过减少污水处理和商业氢气生产 (天然气重整) 的化石燃料消耗来避免二氧化碳排放。这一净成本远低于采用地质储存 CCS 的燃煤发电厂估计的 70-270 美元/吨二氧化碳, 也低于使用化学/热方法(大约 1000 美元/吨二氧化碳)或硅酸盐非生物电解溶解法(86 美元/吨二氧化碳)直接捕获空气二氧化碳的成本(Cornils, 2020; House et al., 2011; Rau et al., 2013)。应该指出的是, 尽管 MECC 具有为污水行业提供显著的节能和碳效益的潜力, 但仍需要进一步的工作来更好地了解技术障碍并优化系统设计、操作协议和应用。

6.6 展望

微生物电化学技术为同时处理废物、资源回收以及二氧化碳捕获和利用提供了一个多功能平台。虽然这项技术尚未全规模应用, 但本章旨在总结水和污水处理的不同工艺和脱碳机会。我们认识到在捕获二氧化碳和回收资源的同时满足和平衡多个目标并满足不同的处理需求具有挑战性, 因此本章提供了几种可行的方法来实现这种操作。与其建造新的分离系统, 不如通过安装电极来升级现有的反应器, 如曝气池和厌氧消化器, 以实现多功能和过程强化(ElMekawy et al., 2016)。

MECC、MES 和 EF 基于不同的机制，产生不同的产品，因此可以根据不同的目的改装成不同的系统。例如，EF 可用于提高沼气产量，MES 可用于产生 VFA，而 MECC 将有助于改善污水的碱度。

实现负碳、正收益的污水处理是可能的。尽管如此，仍需要技术开发和实施以及更详细的技术经济、生命周期和社会经济分析，才能了解这些技术的潜力。第 1 章介绍了 MECC 加微藻替代传统厌氧-缺氧-好氧活性污泥系统的假设示例，并表明这种转换可以潜在地将污水处理转变为具有正收入流的碳捕获和增值过程 (Lu et al., 2018)。

参考文献

- Bajracharya S., Ter Heijne A., Dominguez Benetton X., Vanbroekhoven K., Buisman C. J. N., Strik D. P. B. T. B. and Pant D. (2015). Carbon dioxide reduction by mixed and pure cultures in microbial electrosynthesis using an assembly of graphite felt and stainless steel as a cathode. *Bioresource Technology*, 195, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.081>
- Bajracharya S., Vanbroekhoven K., Buisman C. J. N., Pant D. and Strik D. P. B. T. B. (2016). Application of gas diffusion biocathode in microbial electrosynthesis from carbon dioxide. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 22292–22308. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7196-x>
- Bajracharya S., Vanbroekhoven K. and Buisman C. J. N. (2017). Bioelectrochemical conversion of CO₂ to chemicals: CO₂ as a next generation feedstock for electricity-driven bioproduction in batch and continuous modes. *Faraday Discussions*, 202, 433–449. <https://doi.org/10.1039/C7FD00050B>
- Battle-Vilanova P., Puig S., Gonzalez-Olmos R., Vilajeliu-Pons A., Balaguer M. D. and Colprim J. (2015). Deciphering the electron transfer mechanisms for biogas upgrading to biomethane within a mixed culture biocathode. *RSC Advances*, 5, 52243–52251. <https://doi.org/10.1039/c5ra09039c>
- Bhatia S. K., Bhatia R. K., Jeon J. M., Kumar G. and Yang Y. H. (2019). Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 143–158. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.070>
- Bian B., Bajracharya S., Xu J., Pant D. and Saikaly P. E. (2020). Microbial electrosynthesis from CO₂: challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 302, 122863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122863>
- Blanchet E. M., Duquenne F., Rafrafi Y., Etcheverry L., Erable B. and Bergel A. (2015). Importance of the hydrogen route in up-scaling electrosynthesis for microbial CO₂ reduction. *Energy and Environmental Science*, 8, 3731–3744. <https://doi.org/10.1039/c5ee03088a>
- Blankenship R. E., Tiede D. M., Barber J., Brudvig G. W., Fleming G., Ghirardi M., Gunner M. R.,

- Junge W., Kramer D. M., Melis A., Moore T. A., Moser C. C., Nocera D. G., Nozik A. J., Ort D. R., Parson W. W., Prince R. C. and Sayre R. T. (2011). Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, 332, 805–809. <https://doi.org/10.1126/science.1200165>
- Chandrasekhar K., Amulya K. and Venkata Mohan S. (2014). Solid phase bio-electrofermentation of food waste to harvest value-added products associated with waste remediation. *Waste Management*, 45, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.001>
- Cai W., Liu W., Wang B., Yao H., Guadie A. and Wang A. (2020). Semiquantitative detection of hydrogen associated or hydrogen-free electron transfer within methanogenic biofilm of microbial electrosynthesis. *Applied Environment Microbiology*, 86, 1–29. <https://doi.org/10.1128/aem.01056-20>.
- Cheng S., Xing D., Call D. F. and Logan B. E. (2009). Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environmental Science and Technology*, 43, 3953–3958, <https://doi.org/10.1021/es803531g>
- Choi O. and Sang B. I. (2016). Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production. *Biotechnology for Biofuels*, 9, 1–14. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0426-0>
- Choi O., Kim T., Woo H. M. and Um Y. (2014). Electricity-driven metabolic shift through direct electron uptake by electroactive heterotroph *Clostridium pasteurianum*. *Scientific Reports* 4, 6961. <https://doi.org/10.1038/srep06961>
- Cornils B., Herrmann W. A., Xu J. H. and Zanthoff H. W. (2020). Carbon dioxide capture and storage. *Catalysis From A to Z: A Concise Encyclopedia*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9783527809080.catatz02826>
- del Pilar Anzola Rojas M., Zaiat M., Gonzalez E. R., de Wever H. and Pant D. (2018). Effect of the electric supply interruption on a microbial electrosynthesis system converting inorganic carbon into acetate. *Bioresource Technology*, 266, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.074>
- del Pilar Anzola Rojas M., Zaiat M., González E. R., de Wever H. and Pant D. (2021). Enhancing the gas–liquid mass transfer during microbial electrosynthesis by the variation of CO₂ flow rate. *Process Biochemistry*, 101, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.11.005>
- DOE (2017). *Biofuels and Bioproducts from Wet and Gaseous Waste Streams: Challenges and Opportunities*. Bionergy Technologies Office, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, Washington, D.C. https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/09/f36/biofuels_and_bioproducts_from_wet_and_gaseous_waste_streams_full_report.pdf.
- ElMekawy A., Hegab H. M., Mohanakrishna G., Elbaz A. F., Bulut M. and Pant D. (2016). Technological advances in CO₂ conversion electro-biorefinery: a step toward commercialization. *Bioresource Technology*, 215, 357–370. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.023>
- Gajaraj S., Huang Y., Zheng P. and Hu Z. (2017). Methane production improvement and associated

- methanogenic assemblages in bioelectrochemically assisted anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal*, 117, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.11.003>
- Ganigué R., Puig S., Batlle-Vilanova P., Balaguer M. D. and Colprim J. (2015). Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide. *Chemical Communications*, 51, 3235–3238. <https://doi.org/10.1039/c4cc10121a>
- Giddings C. G. S., Nevin K. P., Woodward T., Lovley D. R. and Butler C. S. (2015). Simplifying microbial electrosynthesis reactor design. *Front Microbiol*, 6, 1–6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00468>.
- Gildemyn S., Verbeeck K., Slabbinck R., Andersen S. J., PrévotEAU A. and Rabaey K. (2015). Integrated production, extraction, and concentration of acetic acid from CO₂ through microbial electrosynthesis. *Environmental Science and Technology Letters*, 2, 325–328. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00212>
- House K. Z., Baclig A. C., Ranjan M., van Nierop E. A., Wilcox J. and Herzog H. J. (2011). Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 20428–20433. <https://doi.org/10.1073/pnas.1012253108>
- Huang Z., Jiang D., Lu L. and Ren Z. J. (2016). Ambient CO₂ capture and storage in bioelectrochemically mediated wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 215, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.084>
- Jack J., Zhu W., Avalos J., Gong J. and Ren Z. J. (2021). Anode co-valorization for scalable and sustainable electrolysis. *Green Chemistry*, 23, 7917–7936. <https://doi.org/10.1039/D1GC02094C>
- Jiang Y. and Zeng R. J. (2019). Bidirectional extracellular electron transfers of electrode-biofilm: mechanism and application. *Bioresource Technology*, 271, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.133>
- Jiang Y., Lu L., Wang H., Shen R., Ge Z., Hou D., Chen X., Liang P., Huang X. and Ren Z. J. (2018). Electrochemical control of redox potential arrests methanogenesis and regulates products in mixed culture electrofermentation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8650–8658. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00948>
- Jiang Y., May H. D., Lu L., Liang P., Huang X. and Ren Z. J. (2019). Carbon dioxide and organic waste valorization by microbial electrosynthesis and electrofermentation. *Water Research*, 149, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.092>
- Jourdin L., Grieger T., Monetti J., Flexer V., Freguia S., Lu Y., Chen J., Romano M., Wallace G. G. and Keller J. (2015). High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide. *Environmental Science and Technology*, 49, 13566–13574. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03821>
- Jourdin L., Freguia S., Flexer V. and Keller J. (2016a). Bringing high-rate, CO₂-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions. *Environmental Science and Technology*, 50, 1982–1989. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04431>

- Jourdin L., Lu Y., Flexer V., Keller J. and Freguia S. (2016b). Biologically induced hydrogen production drives high rate/high efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide. *ChemElectroChem*, 3, 581–591. <https://doi.org/10.1002/celec.201500530>
- Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P. and Van Woerden F. (2018). *What A Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Urban Development. World Bank, Washington, DC. © World Bank. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317> License: CC BY 3.0 IGO. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>
- Lee K. Y., Ng T. W., Li G., An T., Kwan K. K., Chan K. M., Huang G., Yip H. Y. and Wong P. K. (2015). Simultaneous nutrient removal, optimised CO₂ mitigation and biofuel feedstock production by *Chlorogonium* sp. Grown in secondary treated non-sterile saline sewage effluent. *Journal of hazardous materials*, 297, pp. 241–250.
- Liu S., Deng Z., Li H. and Feng K. (2019). Contribution of electrodes and electric current to process stability and methane production during the electro-fermentation of food waste. *Bioresource Technology*, 288, 121536. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121536>
- Logan B. E. (2008). *Microbial Fuel Cells*. Wiley Blackwell, Hoboken, New Jersey. <https://doi.org/10.1002/9780470258590>
- Logan B. E., Rossi R., Ragab A. and Saikaly P. E. (2019). Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. *Nature Reviews Microbiology*, 17, 307–319. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0173-x>
- Lovley D. R. (2011). Powering microbes with electricity: direct electron transfer from electrodes to microbes. *Environmental Microbiology Reports*, 3, 27–35, <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2010.00211.x>
- Lovley D. R. and Nevin K. P. (2011). A shift in the current: new applications and concepts for microbe-electrode electron exchange. *Current Opinion in Biotechnology*, 3, 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.009>
- Lu L., Huang Z., Rau G. H. and Ren Z. J. (2015). Microbial electrolytic carbon capture for carbon negative and energy positive wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 49, 8193–8201. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00875>
- Lu L., Fang Y., Huang Z., Huang Y. and Ren Z. J. (2016). Self-sustaining carbon capture and mineralization via electrolytic carbonation of coal fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 306, 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.060>
- Lu L., Guest J. S., Peters C. A., Zhu X., Rau G. H. and Ren Z. J. (2018). Wastewater treatment for carbon capture and utilization. *Nature Sustainability*, 1, 750–758. <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0187-9>
- MacDowell N., Fennell P. S., Shah N. and Maitland G. C. (2017). The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*, 7, 243–249. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>
- Mateos R., Escapa A., San-Martín M. I., de Wever H., Sotres A. and Pant D. (2020). Long-term open circuit microbial electrosynthesis system promotes methanogenesis. *Journal of Energy Chemistry*, 41, 3–6. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2019.04.020>

- Mikkelsen M., Jørgensen M. and Krebs F. C. (2010). The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy and Environmental Science*, 3, 43–81. <https://doi.org/10.1039/b912904a>
- Mohanakrishna G., Seelam J. S., Vanbroekhoven K. and Pant D. (2015). An enriched electroactive homoacetogenic biocathode for the microbial electrosynthesis of acetate through carbon dioxide reduction. *Faraday Discuss*, 183, 445–462. <https://doi.org/10.1039/c5fd00041f>.
- Moscoviz R., Toledo-Alarcón J., Trably E. and Bernet N. (2016). Electro-fermentation: how to drive fermentation using electrochemical systems. *Trends in Biotechnology*, 34, 11, 856–865. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.04.009>
- Nie H., Zhang T., Cui M., Lu H., Lovley D. R. and Russel T. P. (2013). Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 14290–14294. <https://doi.org/10.1039/c3cp52697f>.
- Nelabhotla A. B. T. and Dinamarca C. (2019). Bioelectrochemical CO₂ reduction to methane: MES integration in biogas production processes. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9, 16–18. <https://doi.org/10.3390/app9061056>
- Nelabhotla A. B. T., Pant D. and Dinamarca C. (2021). In: *Power-to-gas for methanation. Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*, Aryal N., Ottosen L. D. M., Kofoed M. V. W. and Pant D. (eds), London, UK, pp. 187–221. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822808-1.00008-8>
- Nevin K. P., Woodard T. L., Franks A. E., Summers Z. M. and Lovley D. R. (2010). Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds. *mBio*, 1, e00103–10. <https://doi.org/10.1128/mBio.00103-10>
- Nevin K. P., Hensley S. A., Franks A. E., Summers Z. M., Ou J., Woodard T. L., Snoeyenbos-West O. L. and Lovley D. R. (2011). Electrosynthesis of organic compounds from carbon dioxide is catalyzed by a diversity of acetogenic microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 2882–2886. <https://doi.org/10.1128/AEM.02642-10>
- Nikhil G. N., Venkata Subhash G., Yeruva D. K. and Venkata Mohan S. (2015). Synergistic yield of dual energy forms through biocatalyzed electrofermentation of waste: stoichiometric analysis of electron and carbon distribution. *Energy*, 88, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.043>
- Nishio K., Kimoto Y., Song J., Konno T., Ishihara K., Kato S., Hashimoto K. and Nakanishi S. (2013). Extracellular electron transfer enhances polyhydroxybutyrate productivity in *Ralstonia eutropha*. *Environmental Science and Technology Letters*, 1, 40–43. <https://doi.org/10.1021/ez400085b>
- Pandey P., Shinde V. N., Deopurkar R. L., Kale S. P., Patil S. A. and Pant D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, 168, 706–723. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.056>

- PrévotEAU A., Carvajal-Arroyo J. M., Ganigué R. and Rabaey K. (2020). Microbial electrosynthesis from CO₂: forever a promise? *Current Opinion in Biotechnology*, 62, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.08.014>
- Rabaey K. and Rozendal R. A. (2010). Microbial electrosynthesis – revisiting the electrical route for microbial production. *Nature Reviews Microbiology*, 8, 706–716. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2422>
- Rau G. H., Carroll S. A., Bourcier W. L., Singleton M. J., Smith M. M. and Aines R. D. (2013). Direct electrolytic dissolution of silicate minerals for air CO₂ mitigation and carbon-negative H₂ production [WWW document]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(25), 10095–10100. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222358110>
- Russell J., Van Ballegooy S., Torvelainen E. and Gulley R. (2015). Consideration of ground variability over an area of geological similarity as part of liquefaction assessment for foundation design. *mBio*, 1, 1–8. <https://doi.org/10.1128/mBio.00190-10.Editor>
- Saratale G. D., Saratale R. G., Shahid M. K., Zhen G., Kumar G., Shin H. S., Choi Y. G. and Kim S. H. (2017). A comprehensive overview on electro-active biofilms, role of exo-electrogens and their microbial niches in microbial fuel cells (MFCs). *Chemosphere*, 178, 534–547. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.066>
- Sherrard J. H. (1976). Destruction of alkalinity in aerobic biological wastewater treatment. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48, 1834–1839.
- Unesco, World Water Assessment Programme (2012). Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.4324/9781849773355>
- Villano M., Paiano P., Palma E., Miccheli A. and Majone M. (2017). Electrochemically driven fermentation of organic substrates with undefined mixed microbial cultures. *ChemSusChem*, 10, 3091–3097. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700360>
- Wang H. and Ren Z. J. (2013). A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology. *Biotechnology Advances*, 31, 1796–1807. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.10.001>
- Wett B., Eladawy A. and Becker W. (2004). Carbonate addition – an effective remedy against poor activated sludge settling properties and alkalinity conditions in small wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 48(11), 411–417. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0889>
- Xafenias N., Anunobi M. O. and Mapelli V. (2015). Electrochemical startup increases 1,3-propanediol titers in mixed-culture glycerol fermentations. *Process Biochemistry*, 50(10), 1499–1508. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.06.020>
- Zaybak Z., Pisciotta J. M., Tokash J. C. and Logan B. E. (2013). Enhanced start-up of anaerobic facultatively autotrophic biocathodes in bioelectrochemical systems. *Journal of Biotechnology*, 168, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.10.001>
- Zhang T., Nie H., Bain T. S., Lu H., Cui M., Snoeyenbos-West O. L., Franks A. E., Nevin K. P., Russell T. P. and Lovley D. R. (2013). Improved cathode materials for microbial electrosynthesis. *Energy and Environmental Science*, 6, 217–224.

<https://doi.org/10.1039/c2ee23350a>

- Zhao Z., Li Y., Zhang Y. and Lovley D. R. (2020). Sparking anaerobic digestion: promoting direct interspecies electron transfer to enhance methane production. *Iscience*, 23(12), 101794. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101794>
- Zhou M., Chen J., Freguia S., Rabaey K. and Keller J. (2013). Carbon and electron fluxes during the electricity driven 1,3-propanediol biosynthesis from glycerol. *Environmental Science and Technology*, 47, 11199–11205. <https://doi.org/10.1021/es402132r>
- Zhu X. and Logan B. E. (2014). Microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for CO₂ sequestration. *Bioresource Technology*, 159, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.062>
- Zhu X., Hatzell M. C. and Logan B. E. (2014). Microbial reverse-electrodialysis electrolysis and chemical-production cell for H₂ production and CO₂ sequestration. *Environmental Science and Technology Letters*, 1, 231–235. <https://doi.org/10.1021/ez500073q>
- Zhu X., Leininger A., Jassby D., Tsesmetzis N. and Ren Z. J. (2021). Will membranes break barriers on volatile fatty acid recovery from anaerobic digestion. *ACS ES&T Engineering*, 1(1), 141–153. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00081>
- Zou S. and He Z. (2018). Efficiently ‘pumping out’ value-added resources from wastewater by bioelectrochemical systems: A review from energy perspectives. *Water Research*, 131, 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.02>