

乙酸钠为基质的微生物燃料电池产电过程

冯玉杰,王 鑫,李 贺,任南琪

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090, E-mail: yujief@hit.edu.cn)

摘 要: 以多孔碳纸为阳极,耐水性电催化材料为阴极,设计了无媒介双室微生物燃料电池 (MFC). 以厌氧污泥为出发菌株,乙酸钠为底物,外接一定负载条件下,进行 MFC 产电过程研究. 分别研究进水质量浓度在 800 mg/L, 1200 mg/L, 1600 mg/L, 2000 mg/L, 以及在外电阻条件为 400 Ω 、600 Ω 、800 Ω 、1000 Ω , 水力停留时间 48 h 时,负载两端的电压、功率密度、电化学池中生物量 (VSS) 和出水 COD 的变化规律. 结果表明,进水质量浓度升高时,阳极池内生物量减少, COD 去除率降低, MFC 功率密度提高. 在进水乙酸钠质量浓度为 2000 mg/L 时, MFC 最高功率密度为 35.71 mW/m², 电流密度为 345 mA/m². 外电阻阻值降低后, 平均出水 COD 升高, MFC 电流升高, 阳极池微生物产电能力增强.

关键词: 微生物燃料电池; 生物产电; 废水处理

中图分类号: TM911.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2007)12-1890-05

Research on electricity generation process in microbial fuel cell based on sodium acetate

FENG Yu-jie, WANG Xin, LI He, REN Nan-qi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China,
E-mail: yujief@hit.edu.cn)

Abstract: Taking porous carbon paper as anode and waterproof materials as cathode, a two-chambered microbial fuel cell (MFC) without electron mediator was designed. Electricity was generated across circuit resistance from sodium acetate using anaerobic sludge as microorganism source. Resistor voltage, power density, VSS and effluent Chemical Oxygen Demand (COD) were monitored and analyzed on the following conditions (HRT 48 h): influent concentration at 800, 1200, 1600 and 2000 mg/L of acetate and circuit resistor at 400, 600, 800, and 1000 Ω . The results showed that the power output of unit microorganism was promoted and COD removal efficiency was declined with increasing of substrate concentration, but the biomass calculated by VSS (volatile suspended solids) was decreased. A maximum power density of 35.71 mW/m² (345 mA/m²; current density) was reached at sodium acetate concentration of 2000 mg/L. Moreover, both the effluent COD and the circuit current of MFC increased when resistance decreased. It meant that the electricity generation ability of microorganism in anode was promoted.

Key words: microbial fuel cell; bioelectricity production; wastewater treatment

微生物燃料电池 (MFC) 是一种利用微生物的催化作用, 将燃料中的化学能转化为电能, 的电化学装置^[1], 该装置以阳极溶液中蔗糖、醋酸盐

等有机物^[2,3]作为燃料, 在微生物的作用下从燃料中获得电子并传递到阳极, 电子通过外电路到达阴极. 同时将产生的质子通过质子交换膜传递到阴极. 在阴极, 电子、氧化剂和质子反应生成还原产物, 完成整个生物电化学过程和能量转化过程.

英国植物学家 Potter 于 1911 年用酵母和大

收稿日期: 2006-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578050).

作者简介: 冯玉杰 (1966—), 女, 博士, 教授, 博士生导师;

任南琪 (1959—), 男, 教授, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

肠杆菌进行试验,首次发现利用微生物可以产生电流^[4],但由于氧化还原媒介体(中性红、亚甲基蓝、劳氏紫等)价格昂贵并且一部分具有毒性,阻碍了微生物燃料电池的发展. 20世纪初发现一些微生物可以不通过氧化还原媒介体直接氧化有机物转移电子,并以 Fe()为最终电子受体^[5,8]. 随后的研究表明,诸如 *Geobacter sulfurreducens*, *Shewanella putrefaciens* IR - 1 和 *Clostridium butyricum* EG3等微生物^[6-8]均具有电化学活性,它们能够在没有外加氧化还原媒介体的条件下将电子从底物转移到阳极板上,自发地产生电流. 由于不需要补充外源氧化还原中介体,将无介体 MFC 应用于有机废水处理领域,在废水处理的同时实现将化学能转化为电能,是 MFC 技术一个新的应用领域,极具理论与应用价值^[3,9,10]. 因此,有必要考察无介体 MFC 中影响电能输出和废水处理效果的各个因素. 以乙酸钠为模拟废水的碳源,主要考察不同底物质量浓度和外接电阻条件下无介体 MFC 产电能力及 COD 处理效率的变化.

1 材料和方法

1.1 实验装置

微生物燃料电池系统如图 1 所示. 该装置由 MFC 反应器、外电路负载和电压测量系统组成. MFC 反应器分为左右两个对称的圆筒形极室. 左侧为密封的阳极厌氧室,内径 75 mm,高 150 mm,容积 600 mL;右侧阴极室顶部与大气相通,用 HX - 8800 型空气泵不间断鼓入空气. 阴阳极室之间由直径 20 mm,长 40 mm 的连通管相连,中间由质子交换膜 (Nafion117, Dupont) 隔开. 为防止出水带泥,在阳极顶部固定了一个污泥沉降罩,呈倒扣漏斗形,上端直径 53 mm,下端直径 70 mm,高 55 mm. 反应器由有机玻璃加工制成,阳极室顶部和两极室连接处均用防水胶皮密封. 阳极材料为 2 cm × 3 cm 多孔碳纸 (060, Toray),阴极材料分别采用 2 cm × 3 cm 钉钛电极 (为降低废水处理成本,除阴极材料比较的部分外,其他实验阴极均采用钉钛电极)和 10% 载铂碳纸电极 (E - Tek, A - 3 EFCG/Std).

1.2 模拟废水成分及组成

分别配制阳极进水溶液和阴极水溶液. 阳极溶液组成为: NH₄Cl, 0.31 g/L; KCl, 0.13 g/L; Na₂HPO₄ · 12H₂O, 2.75 g/L; NaH₂PO₄ · H₂O, 4.97 g/L. 阴极溶液组成为: Na₂HPO₄ · 12H₂O, 2.75 g/L; NaH₂PO₄ · H₂O, 4.22 g/L. 由于两极室溶液成分中均有磷酸盐缓冲溶液 (PBS),整个实

验阳极和阴极的 pH 基本稳定在 7.0 左右. 碳源选用乙酸钠,质量浓度按不同实验要求配加.

1.3 接种

依 1.2 中的质量浓度分别配制阳极溶液和阴极溶液. 阳极溶液中加入刃天青 1.5 mL,乙酸钠 0.8 g/L,半胱氨酸 0.5 g/L,煮沸除氧. 冷却后,将阳极、阴极溶液分别倒入两极室,阳极室加盖密封. 取 60 mL 处理有机废水的厌氧反应器中的厌氧污泥注入阳极,通入氮气 1 h,以进一步除去反应器中的游离氧. 之后阳极采用磁力搅拌器开始搅拌,阴极通入空气. 外接负载 3000 Ω,运行 18.5 h 后,负载调至 1000 Ω.

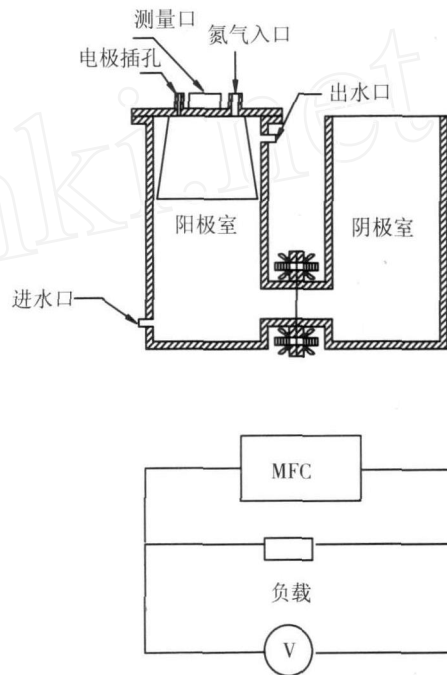


图 1 双室微生物燃料电池

1.4 微生物燃料电池的运行

在系统启动阶段,采用间歇流进行污泥产电驯化. 初始底物质量浓度为 800 mg/L,当 COD 下降至 100 mg/L 以下时,加入乙酸钠,保持乙酸钠质量浓度 800 mg/L,重新开始产电过程,并记为第 2 个周期. 每隔 5 d 测定一次阳极池的 VSS 继续运行 270 h 后,进行连续流实验. 改变乙酸钠质量浓度分别为 800 mg/L、1200 mg/L、1600 mg/L 和 2000 mg/L,每个质量浓度条件的实验研究周期为 14 d,外电路负载保持 1000 Ω,每周第 9 d 测定阳极池的 VSS 之后保持进水乙酸钠质量浓度 2000 mg/L,设定外电路负载值分别为 1000 Ω, 800 Ω, 600 Ω 和 400 Ω,以进一步研究负载改变时 MFC 产电过程的变化情况,每个负载值的实验研究周期为 8 d 保持外电路负载 400 Ω,进水乙

酸钠质量浓度降至 800 mg/L,将钨钛阴极更换为载铂的碳纸阴极,连续流运行 90 h 连续流实验中,水力停留时间 48 h,每隔 2 d 进行出水 COD 测试,以研究两类阴极材料对产电过程的影响。

1.5 分析方法

COD, VSS 的测定依标准方法进行^[11]。外电路负载选用变阻箱,阻值范围 0 ~ 99999.9 Ω ,变阻箱与端子板(8325B,泓格科技)上相应端子并联,每隔 0.5 h,通过 ISO-813 型数据采集卡采集电压数据。电路中电流利用欧姆定律计算:

$$I = U/R$$

2 结果与讨论

2.1 MFC 系统启动及运行效果分析

图 2 是间歇流 MFC 在启动期间歇培养时产电能力随时间变化曲线。可以看出,经过第 1 周期(270 h 左右)的驯化,微生物燃料电池的输出电压和功率密度有了很大的提高,并在第 2 周期开始 50 h 后,产电过程基本稳定,功率密度从 0.75 mW/m² 上升到 27 mW/m²。表明经过简单的驯化,取自厌氧反应器的人工污泥已具有了产电能力。

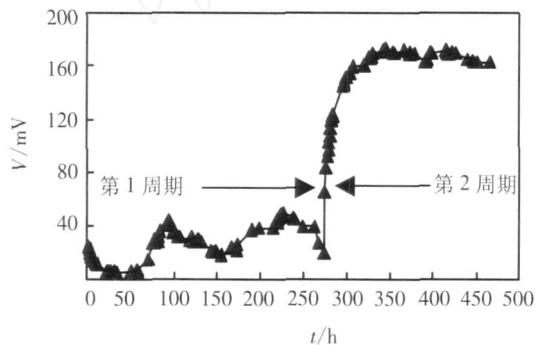


图 2 间歇流 MFC 外电阻电压随时间的变化

图 3 是在两个产电周期过程中所监测的 COD 变化情况。在两个启动周期中,随着污泥驯化的进行,COD 均逐渐下降,其去除率可达 92%。初步证明了在有机废水厌氧处理过程中,微生物在去除 COD 的同时可以产生生物电能。同时可以看出,在第 1 周期和第 2 周期前 6 d(144 h) COD 去除总量基本相同,分别为 464.45 mg 和 458.64 mg,阳极区总生物量(VSS)经检测,在整个启动期稳定在 2.3 g/L 左右,但所获得的电能(外电压)却相差很大,表明阳极区的微生物经过 20 d 的产电驯化后,将 COD 转化为电能的能力明显增强。

2.2 不同进水质量浓度对 MFC 产电过程的影响

从图 4 可以看出,在外电路负载一定的情况

下提高进水质量浓度,负载两端电压提高,电路中电流提高,MFC 的功率密度提高。在 4 种乙酸钠质量浓度条件下,负载上平均电压分别为 170.05 mV, 179.99 mV, 187.77 mV 和 199.79 mV。在乙酸钠质量浓度为 2000 mg/L 时,在第 330 ~ 336 h 外电压达到最大 207 mV。此时电路中电流为 0.207 mA,电流密度为 345 mA/m²,最高功率密度为 35.71 mW/m²。在 4 个进水条件下获得的 COD 去除结果见图 5。进水乙酸钠质量浓度在 800 ~ 1200 mg/L 变化时,COD 去除率(图 5(b))无明显下降。而当进水乙酸钠质量浓度从 1200 mg/L 升高到 2000 mg/L 时,MFC 的出水 COD 升高(图 5(a)),COD 去除率明显下降。由表 1 可以看出,随着进水质量浓度的增加阳极池的单位生物 COD 去除量增加,当乙酸钠质量浓度增加到 1600 mg/L 时,阳极池中的 VSS 开始下降,并且单位生物 COD 去除量增长缓慢。因此,阳极池中 VSS 下降和单位生物 COD 去除量增长缓慢的共同作用是造成阳极 COD 去除率下降的主要原因。结合图 4 数据可以看出,虽然随着进水质量浓度增加,COD 去除率降低,但负载电压却仍在上升,说明在进水质量浓度增加的过程中微生物产电能力或产电菌占生物量的比率提高了。

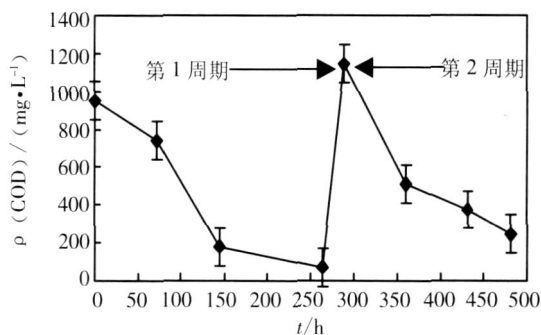
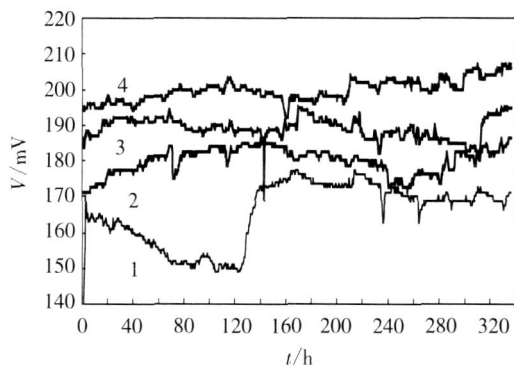


图 3 间歇流 MFC 阳极池 COD 变化



1. 800 mg/L; 2. 1200 mg/L; 3. 1600 mg/L; 4. 2000 mg/L

图 4 连续流 MFC 不同质量浓度下负载电压随时间的变化

2.3 外电阻改变时 MFC 产电能力的变化

测定及计算负载两端电压和电流,结果见图

6 可以看出负载从 1000 Ω 降到 800 Ω,负载两端电压降低(图 6(a)),电路中电流无明显变化(图 6(b)).当负载继续降低时,外电路电压继续降低,电流明显升高.一般而言,MFC 电流提高,阳极电势就会降低.阳极电势的高低将会影响阳极微生物的氧化还原电势,从而影响代谢途径.基于阳极电势的不同有很多种代谢途径:高氧化还原电位的氧化代谢途径、中或低氧化还原电位的氧化代谢途径和发酵代谢途径等^[12].可以推测,在阳极氧化还原电势变化的过程中,生物相的群落结构也会发生相应变化,兼性厌氧微生物在与专性厌氧微生物竞争中逐渐占优,生物相丰富,单位时间内转移的电子数增多,造成外电路电流增大.

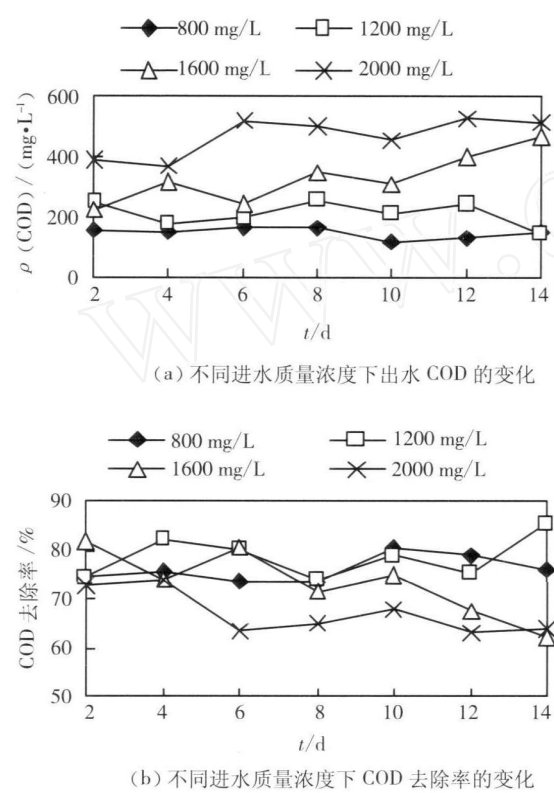


图 5 连续流不同进水质量浓度对 COD 影响

表 1 连续流 MFC 不同进水质量浓度下阳极池 VSS 及单位生物 COD 去除量的变化

$\rho_{\text{进水}}(\text{乙酸钠})$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho(\text{VSS})$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	单位生物 COD 去除量 $\text{mg} \cdot \text{g VSS}^{-1}$
800	2.3	208.17
1200	2.5	313.91
1600	1.8	490.87
2000	1.7	543.52

在外电压逐渐降低的过程中,阳极池生物量逐渐降低.VSS 由 1000 Ω 时的 1.7 g/L 降低到 400 Ω 时的 1.0 g/L.在此过程中平均出水 COD 分别为 445.15 mg/L, 725.89 mg/L, 853.86 mg/L

和 958.35 mg/L.电流升高生物量减少,消耗的 COD 减少,说明消耗的底物中用于产电的部分增加,微生物产电能力随电阻降低而升高,COD 去除能力下降.

2.4 阴极材料对 MFC 产电能力的影响

图 7 是两种阴极材料(载铂碳纸和钌钛电极)的运行效果.结果表明,对于双室无介体 MFC,铂碳阴极性能明显优于钌钛电极,45 h 内负载两端平均电压上升了 83%.铂碳电极与钌钛电极相比有如下的优点:在阴极气相的氧气、液相的质子和通过固体电极传导的电子要在电极表面发生三相反应生成水.铂碳电极表面多孔,增大了气液固三相的接触面积,有利于反应进行;铂与钌相比,具有更强的催化氧气与质子反应的能力;铂碳电极表面亲水性更强,加快了质子传导到阴极表面的速率.

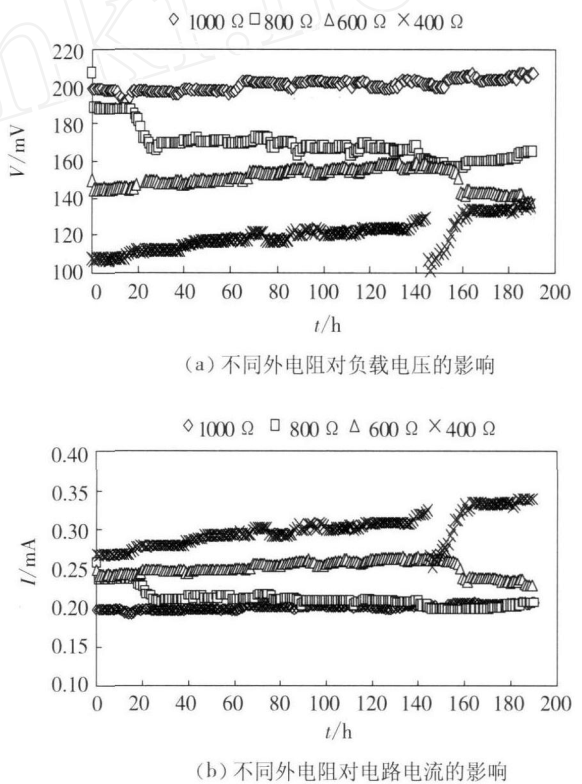


图 6 不同负载下产电能力的变化

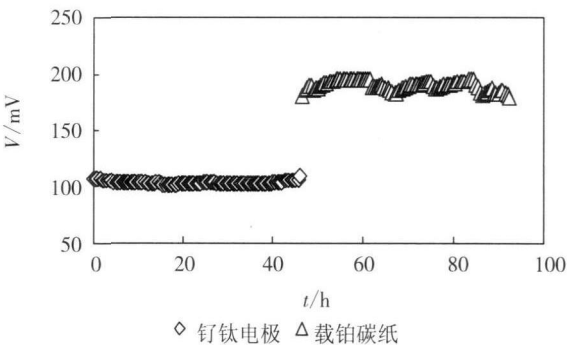


图 7 不同阴极材料对 MFC 产电能力的影响

3 结 论

1)MFC在去除有机废水 COD的同时,可以产生生物电能,本研究中,功率密度可达 35.71 mW/m^2 .

2)负载一定的情况下,增加进水质量浓度无介体双室 MFC 的输出电压升高,阳极生物量减少, COD 去除率降低,单位生物 COD 去除量增加.

3)进水质量浓度不变,随着外电路负载降低,开始电路中电流基本无变化.当负载降低到 600Ω 时,电流增大.此过程中反应器 COD 去除能力下降,微生物产电能力明显加强.

4)载铂碳纸作为阴极材料时,性能明显优于钽钛阴极,相同条件下,负载两端电压可升高 83%.

参考文献:

- [1] BENNETTO H P, BOX J, DELANEY GM, *et al* Redox-mediated electrochemistry of whole micro-organisms: From fuel cell to biosensors [A]. Biosensors: Fundamentals and Applications [C]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [2] HE Zhen, M NTEER SD, ANGENENT L T Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 5262 - 5267.
- [3] L U Hong, CHENG Shaoan, LOGAN B E Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 658 - 662.
- [4] ROLLER S D, BENNETTO H P Electron-transfer coupling in microbial fuel cells [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1984, 34B: 3 - 12.
- [5] LOVLEY D R, STOLTZ J F, NORD G L, *et al* Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism [J]. Nature, 1987, 330: 252 - 254.
- [6] BOND D R, LOVLEY D R Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69: 1548 - 1555.
- [7] KMA H J, PARKA H S, HYUN M S, *et al* A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 30: 145 - 152.
- [8] PARK H S, KIM B H, KIM H S, *et al* A novel electrochemically active and Fe (III) - reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell [J]. Anaerobe, 2001, 7: 297 - 306.
- [9] M N B, CHENG Shaoan, LOGAN B E Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells [J]. Water Research, 2005, 39: 1675 - 1686.
- [10] L U Hong, RAMNARAYANAN R, LOGAN B E Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38: 2281 - 2285.
- [11] FRANSON MA H. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition [M]. USA: American Public Health Association, 1998.
- [12] RABAIEY K, VERSTRAETE W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation [J]. Trends in Biotechnology, 2005, 23: 291 - 298.

(编辑 刘 彤)