

双筒型微生物燃料电池生物阴极反硝化研究

梁鹏¹, 张玲², 黄霞^{1*}, 范明志¹, 曹效鑫¹

(1. 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实验室, 北京 100084; 2. 重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:利用双筒型微生物燃料电池生物阴极实现电反硝化脱氮, 考察外电阻大小、进水硝酸盐和有机物浓度对产电和反硝化的影响。当外电阻从 50 Ω 下降到 5 Ω , 硝酸盐去除速率由 0.26 mg/(L·h) 上升到 0.76 mg/(L·h); 在外电阻为 5 Ω 时, 亚硝酸盐积累浓度达 55 mg/L; 硝酸盐起始浓度在 20 ~ 120 mg/L 时硝酸盐降解满足 0 级反应, 硝酸盐浓度对 MFC 产电影响不显著; 亚硝酸盐的积累浓度随硝酸盐起始浓度增加而增加, 最高可达到 35 mg/L; 有机物的加入能提高阴极反硝化速度, 避免亚硝酸盐积累, 对 MFC 产电影响不大。

关键词:微生物燃料电池; 双筒型; 生物阴极; 反硝化

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1932-05

Biocathode Denitrification in a Two-columnar Microbial Fuel Cell

LIANG Peng¹, ZHANG Ling², HUANG Xia¹, FAN Min-zhi¹, CAO Xiao-xin¹

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The biocathode of the two-columnar microbial fuel cell was used to denitrify. Factors influencing denitrification performance and power production were studied. When the external resistance decreased from 50 Ω to 5 Ω , the nitrate removal rate increased from 0.26 mg/(L·h) to 0.76 mg/(L·h). The nitrite accumulated to 55 mg/L with the external resistance decreasing to 5 Ω . The nitrate degradation followed the zero order reaction model when the initial nitrate concentration was 20-120 mg/L. The power generation was not affected by the nitrate concentration distinctly. The nitrite concentration increased with the initial nitrate concentration. The nitrite removal could be enhanced by adding organic matter, without significant influence on the power generation.

Key words: microbial fuel cell; two-columnar; biocathode; denitrification

生物阴极型微生物燃料电池 (biocathode microbial fuel cell) 是一种利用微生物作为催化剂来实现阴极电子受体还原的新型微生物燃料电池, 它能在降低微生物燃料电池成本的同时在阴极实现特殊污染物的去除^[1-7] 或有用物质的产生^[8]。目前生物阴极型 MFC 最常用的电子受体是氧气^[5,9,10] 和硝酸盐^[11-13], 以硝酸盐为电子受体的 MFC 在产电能力方面与氧气为电子受体 MFC 相比存在着较大差距, 但是在阴极中能够实现生物反硝化, 对 MFC 用于污水处理具有十分重要的意义。

目前关于利用 MFC 生物阴极实现反硝化研究主要集中在通过试验验证其可行性。Clauwaert 等^[11] 发现 MFC 阳极氧化有机物产生的电子能够将阴极的硝酸盐还原为氮气; Virdis 等^[12] 利用生物阴极型 MFC 实现了连续的脱氮除碳过程。硝酸盐还原过程中还存在不同中间产物, 如 N_2O ^[14], 本研究组通过试验发现, 以硝酸盐为电子受体的 MFC 在间歇运行过程中, 阴极出现了不同程度的亚硝酸盐积累, 由于亚硝酸盐对水质会造成不利影响, 同时会降低阴极电

势进而影响 MFC 产电, 需采取措施加以克服。本研究在考察负载大小、进水特性 (包括硝酸盐浓度和有机物浓度) 对双筒型 MFC 产电和反硝化能力的影响基础上, 提出抑制亚硝酸盐积累的措施。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验所用的生物阴极型 MFC 为如图 1 所示的双筒型 MFC。外筒为阴极室、内筒为阳极室, 两室均由有机玻璃制成, 下部进水, 上部出水。两张阳离子交换膜 (10 cm \times 20 cm, CMI-7000, Membranes International, Inc., USA) 分别固定在阳极室两侧, 将阳极室和阴极室分隔。阴极室和阳极室中均以碳毡 (1 cm \times 1 cm \times 0.7 cm, 孔隙率约为 95%, 孔径 50 ~ 200 μm , 三业碳素有限公司, 北京) 为填料, 填充

收稿日期: 2009-10-10; 修订日期: 2009-12-14

基金项目: 科技部国际科技合作计划项目 (2006DFA91120)

作者简介: 梁鹏 (1976 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为污水资源化与能源化, E-mail: liangpeng@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

率约为 90% ,并通过石墨棒(直径 6 mm ,三业碳素有限公司,北京)将阳极产生的电子收集并传递到阴极.碳毡在使用前,先用 1 mol/L HCl 溶液浸泡 1 h ,然后用去离子水冲洗干净.阳极室盖板和阴极室盖板上各设有 3 个孔,分别用于固定石墨棒,放置饱和甘汞参比电极(SCE, + 0.242 V vs 标准氢电极)(232 型,雷磁仪器厂,上海)以及取样或测试.阴极室总体积为 7.2 L,净水体积(除去阳极室和碳毡所占体积)为 3.5 L;阳极室总体积为 1.25 L,净水体积(除去碳毡所占体积)为 0.8 L.

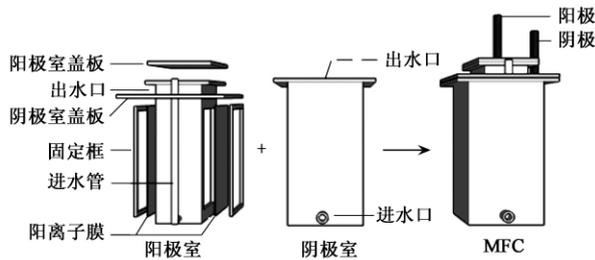


图 1 生物阴极双筒型 MFC

Fig. 1 Diagram of the biocathode of the two-columnar

1.2 运行条件

阳极室与 1 L 锥形瓶相连,阴极室不连锥形瓶,通过恒流蠕动泵(BT00-600 m,保定兰格恒流泵有限公司,河北)对阳极溶液和阴极溶液分别进行循环.阳极循环流量为 9 L/h,阴极循环流量为 3.6 L/h.锥形瓶用橡胶塞密封,橡胶塞上设有 2 个孔,分别用于进水、出水和取样.阳极和阴极均为间歇运行模式,每天用 1 mol/L HCl 溶液或 1 mol/L NaOH 溶液调节阳极室和阴极室 pH,使 pH 维持在 7 左右,所有试验均在室温下进行.

阳极基质中加入 1.64 g/L 的 NaAc (COD 在 1000 mg/L 左右)作为电子供体,阴极基质中加入一定浓度的 NaNO_3 作为阴极电子受体,另外加入 2 g/L 的 Na_2CO_3 作为阴极反硝化菌生长所需的碳源.阳极和阴极基质进入反应器前需曝气 10 min,以保证 MFC 为厌氧环境.

1.3 计算方法

根据 MFC 电流强度折算生物阴极还原硝酸盐速度见式(1):

$$V = \frac{I \times 3600 \times 24 \times 14}{F \times 5} \quad (1)$$

式中, V 为电流推算硝酸盐还原速度, mg/d; I 为电流强度, q/s; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; 3600 和 24 为时间换算; 14 为氮原子量; 5 表示完全还原

1 mol 硝酸盐需 5 mol 电子.

2 结果与分析

2.1 电极反硝化的实现

通过比较生物阴极型 MFC 在外电路通电和断电时硝酸盐降解来区分阴极室中发生的电极反硝化和非电极反硝化.在阴极溶液中加入乙酸钠(COD 浓度约 150 mg/L), NO_3^- -N 约 60 mg/L,通、断电条件下的反硝化效果如图 2 所示.前 20 h 阴极室中的 COD 浓度较高,通、断电条件下反硝化速率没有明显的区别,此时主要发生非电极反硝化;但是当 COD 降到 30 mg/L 时,断电时的反硝化速率明显降低,说明断电时系统发生的非电极反硝化很少,而通电条件下较高的反硝化速率主要是由于电极反硝化.

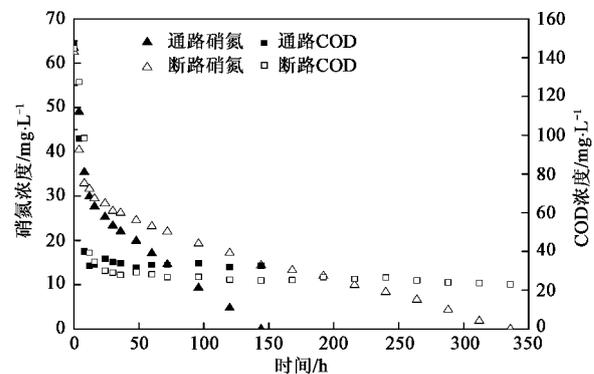


图 2 通、断电情况下 MFC 阴极的反硝化及 COD 去除情况

Fig. 2 Denitrification and COD removal with circuit closed and open

根据通、断电后半段的情况,计算系统发生的电极反硝化与非电极反硝化的比率. COD 低时,对于通电情况,反硝化速率为 0.22 mg/(L·h),而断电时,反硝化速率只有 0.079 mg/(L·h),电极反硝化与非电极反硝化的比率约为 1.8:1.

2.2 外电阻大小对阴极反硝化影响

负载(外电阻)不同, MFC 的电流随之改变,最终达到生物阴极的电子量不同,从而将影响阴极反硝化速率.本节主要考察了不同外电阻(50、30、20、10、5 Ω)对 MFC 的反硝化效果以及产电效果的影响.

不同外电阻条件下硝氮与亚硝氮的去除情况如图 3 所示,外电阻从 50 Ω 下降到 5 Ω ,输出电流增加,硝氮的去除速率变快,对初始浓度为 110 mg/L 的硝酸盐去除的时间从 17 d 缩短为 7 d,硝酸盐去除速率由 0.26 mg/(L·h) 上升到 0.76 mg/(L·h).

硝氮去除速率增大的原因可能是因为在在大电流情况下,阳极传递到阴极的电子增多,用于阴极反硝化的电子增多,对电子的利用率较高.图3中也可以看出,随着外电阻的减少,亚硝酸盐的积累现象明显,在外电阻为5Ω时,亚硝氮积累浓度高达55 mg/L.综合考虑反硝化速率快同时亚硝氮积累少,外电阻阻值为10Ω是本MFC运行的最佳条件.

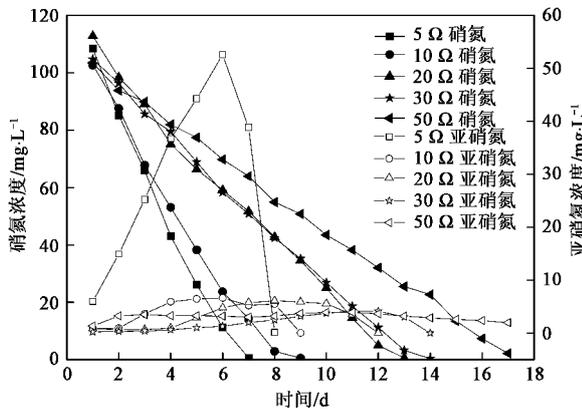
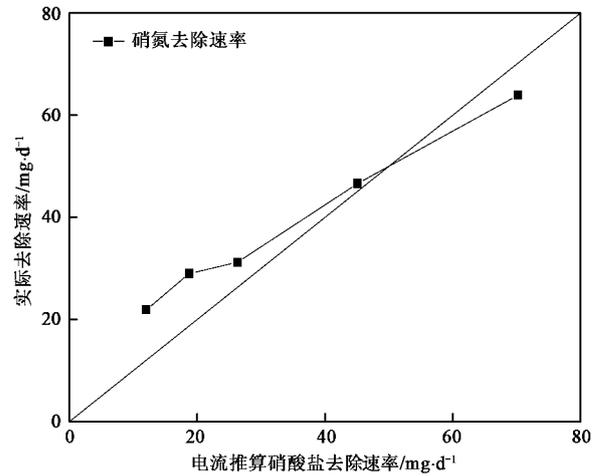


图3 不同外阻下的硝氮去除和亚硝氮积累情况
Fig. 3 Nitrate removal and nitrite accumulation with different external resistances

根据式(1)推算的硝酸盐去除速率和实际去除速率如图4所示,其中对角直线为电流推算的硝酸盐去除与实际去除相等的情况,当外电阻 > 10Ω时, MFC的实际去除速率大于电流推算的硝酸盐去除,说明阴极室中除发生了电极反硝化外,还发生了非电极反硝化,当外电阻较大时,非电极反硝化部分有增加趋势.这可能是因为外电阻大时,系统给予阴极反硝化的电子减少,使得电极反硝化与非电极反硝化的竞争关系发生改变,电极反硝化变弱.当外阻为10Ω时,外阻接近内阻, MFC的实际反硝化速率与理论反硝化速率接近,此时基本只发生电极反硝化.

2.3 硝酸盐浓度对MFC阴极反硝化的影响

根据2.2的结果,综合考虑硝氮去除及亚硝氮的积累情况,选择10Ω作为MFC的外阻,考察硝酸盐不同起始浓度对MFC阴极反硝化及产电的影响.设置硝酸盐起始浓度为20、40、80和120 mg/L,硝酸盐和亚硝酸盐浓度随时间变化如图5所示.从图5中可以看出,随着硝酸盐起始浓度的增加,亚硝氮的积累浓度逐渐增大,最高可达到35 mg/L.硝酸盐起始浓度由20 mg/L上升到120 mg/L时,硝酸盐降解速率分别为27.3、29.6、25.9和29 mg/d.说明起始浓度在20~120 mg/d时,对反硝化的速率没有太大的影响,硝酸盐去除满足零级反应.



从左至右外阻依次是50Ω、30Ω、20Ω、10Ω、5Ω
图4 不同电流下的理论去除与实际去除情况

Fig. 4 Rates of nitrate removals with different current densities

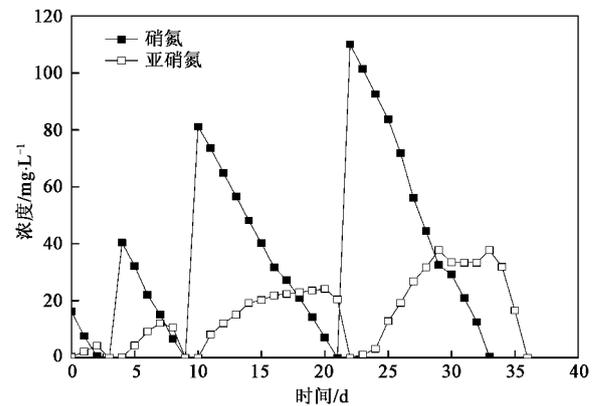


图5 不同起始浓度下硝氮去除与亚硝氮积累情况
Fig. 5 Nitrate removal and nitrite accumulation with different concentrations of nitrate

起始硝酸盐浓度为80 mg/L时阴极电势如图6所示,当阴极中存在硝氮与亚硝氮时阴极电势在20 mV左右,而只有亚硝氮为电子受体时MFC的阴极电势只有-100 mV,说明亚硝氮的还原反应电势比硝氮低.

不同硝酸盐起始浓度下最大产电功率及内阻分布如图7所示.随着硝酸盐浓度的变化, MFC总内阻波动不明显,最大功率密度变化趋势也不明显,说明硝酸盐浓度在20~120 mg/d时,浓度对MFC产电效果的影响不大.

2.4 有机物浓度对MFC阴极反硝化的影响

在正常的反硝化过程中,增加C/N比会对反硝化速率造成明显的影响,也会明显改善亚硝氮的积累情况.为了减少MFC阴极中亚硝氮的积累,在

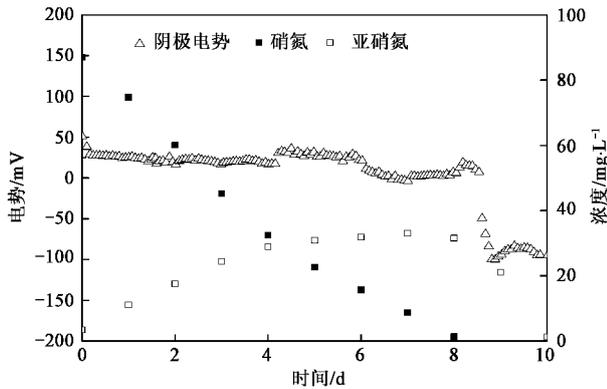


图 6 硝氮/亚硝氮去除与阴极电势的关系
Fig. 6 Nitrate removal and nitrite accumulation with different cathode potentials

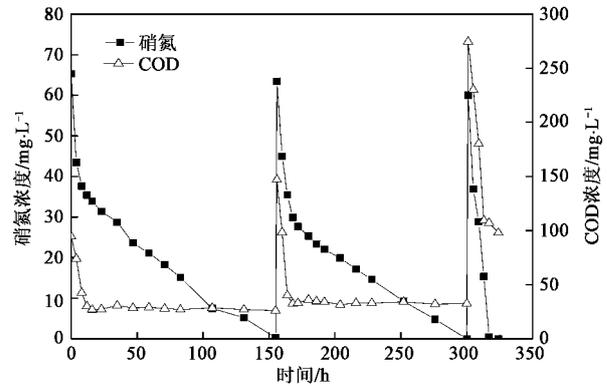


图 8 不同浓度 COD 对反硝化的影响
Fig. 8 Nitrate removals with different COD concentrations

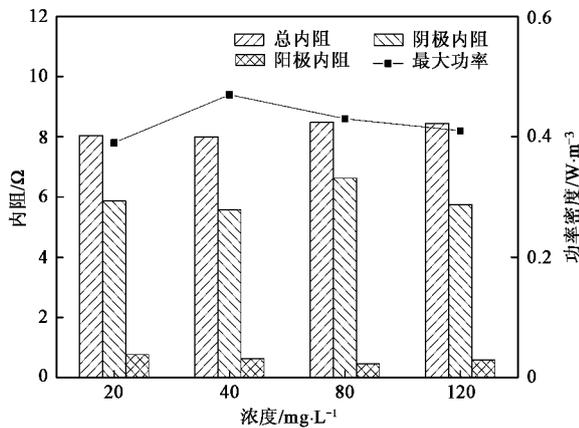


图 7 不同浓度下的产电效果
Fig. 7 Internal resistances and power densities with different nitrate concentrations

MFC 中加入了不同 COD 浓度的乙酸钠,考察不同浓度 COD 对 MFC 阴极反硝化及产电的影响。

不同浓度 COD 对反硝化的影响如图 8 所示,从宏观上看,乙酸钠的加入直接影响阴极反硝化速率。加入的 COD 浓度高时,阴极室内反硝化的速率明显加快,去除周期缩短,图 8 中 COD 为 300 mg/L 左右时,硝氮的去除只用了 30 h 左右。而当乙酸钠浓度低时,反硝化速率变慢,硝氮的去除需要 140 h 左右。主要由于乙酸钠加入后使得阴极发生了大量的非电极反硝化,也就是说硝氮反硝化的大部分电子供体是 COD,而不是阳极传输到阴极的电子。另外,乙酸钠的加入使得 MFC 阴极中的亚硝氮积累情况消除,从 3 个周期对亚硝氮的监测看,始终没有亚硝氮的积累。

图 8 中硝酸盐与 COD 的去除分为 2 个阶段,当 COD 高时,COD 和硝酸盐氮的去除都非常快,硝酸

盐氮的去除速率在 3.5 ~ 3.9 mg/(L·h) 之间,COD 的去除速率在 6.5 ~ 13.4 mg/(L·h) 之间;当 COD 降低到 40 mg/L 以下,其浓度基本维持稳定,此时硝酸盐的去除速率为 0.23 ~ 0.28 mg/(L·h)。以上结果说明,阴极反硝化微生物将优先利用有机碳提供电子还原硝酸盐,其去除速率远高于阴极提供电子时发生的反硝化反应速度。

不同 COD 浓度下 MFC 稳定输出电压如图 9 所示,从中可以看出阴极加入不同浓度的有机物(COD 浓度最高为 270 mg/L)输出电势都在 300 mV 左右,只有当硝酸盐氮浓度低于 5 mg/L 时,MFC 的输出电压迅速降低。有机物的加入只是影响了反硝化的速率,而对产电没有影响。只要硝酸盐氮的浓度足够,MFC 的产电都会维持在一个恒定的水平。

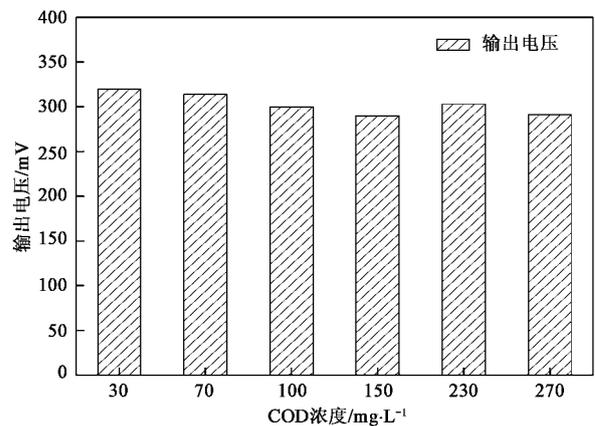


图 9 不同 COD 浓度对应的 MFC 输出电压
Fig. 9 Output voltages with different COD concentrations

3 结论

(1) MFC 电流越大,硝酸盐去除速度越高,但

亚硝酸盐的积累现象明显. 当外电阻从 50 Ω 下降到 5 Ω , 硝酸盐去除速率由 0.26 mg/(L·h) 上升到 0.76 mg/(L·h), 在外电阻为 5 Ω 时, 亚硝氮积累浓度达 55 mg/L.

(2) 硝酸盐起始浓度在 20 ~ 120 mg/L 时硝酸盐去除速度基本相同, 此时硝酸盐去除满足 0 级反应.

(3) 有机物的加入能提高阴极反硝化速度, 避免亚硝酸盐积累, 有机物 COD 浓度在 30 ~ 270 mg/L 时对 MFC 产电影响不大.

参考文献:

- [1] He Z, Angenent L T. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells [J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**, (19-20): 2009-2015.
- [2] Cao X X, Huang X, Liang P, *et al.* A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction [J]. *Energy Environ Sci*, 2009, **2** (5): 498-501.
- [3] Tran H T, Kim D H, Oh S J, *et al.* Nitrifying biocathode enables effective electricity generation and sustainable wastewater treatment with microbial fuel cell [J]. *Water Sci Technol*, 2009, **59** (9): 1803-1808.
- [4] Lefebvre O, Al-Mamun A, Ng H Y. A microbial fuel cell equipped with a biocathode for organic removal and denitrification [J]. *Water Sci Technol*, 2008, **58** (4): 881-885.
- [5] Chen G W, Choi S J, Lee T H, *et al.* Application of biocathode in microbial fuel cells: cell performance and microbial community [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, **79** (3): 379-388.
- [6] Dumas C, Basseguy R, Bergel A. Microbial electrocatalysis with *Geobacter sulfurreducens* biofilm on stainless steel cathodes [J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53** (5): 2494-2500.
- [7] 毛艳萍, 蔡兰坤, 张乐华, 等. 生物阴极微生物燃料电池 [J]. *化学进展*, 2009, **7/8**: 1672-1677.
- [8] Shea C, Clauwaert P, Verstraete W, *et al.* Adapting a denitrifying biocathode for perchlorate reduction [J]. *Water Sci Technol*, 2008, **58** (10): 1941-1946.
- [9] Clauwaert P, Van der H D, Boon N, *et al.* Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41** (21): 7564-7569.
- [10] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z G, *et al.* Sequential anode-cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells [J]. *Water Res*, 2008, **42** (6-7): 1387-1396.
- [11] Clauwaert P, Rabaey K, Aelterman P, *et al.* Biological denitrification in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41** (9): 3354-3360.
- [12] Virdis B, Rabaey K, Yuan Z G, *et al.* Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal [J]. *Water Res*, 2008, **42** (12): 3013-3024.
- [13] Jia Y H, Tran H T, Kim D H, *et al.* Simultaneous organics removal and bio-electrochemical denitrification in microbial fuel cells [J]. *Bioprocess Biosys Eng*, 2008, **31** (4): 315-321.
- [14] Virdis B, Rabaey K, Yuan Z G, *et al.* Electron Fluxes in a Microbial Fuel Cell Performing Carbon and Nitrogen Removal [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, **43** (13): 5144-5149.