

废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究

尤世界, 赵庆良, 姜继秋

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 利用厌氧活性污泥作为接种体成功地启动了空气阴极生物燃料电池(ACMFC), 110h 的接种产生了 0.24V 的电压; 以乙酸钠和葡萄糖作底物分别产生了 0.38V 和 0.41V 电压(外电阻 1 000 Ω), 最大功率密度分别达到 146.56 mW/m² 和 192.04 mW/m², 表明有机废水可以用来发电; 同时, 乙酸钠和葡萄糖的去除率分别为 99% 和 87%, 表明燃料电池可以处理废水. 二者的电子回收率均在 10% 左右, 主要是由于阴极对氧气分子的透过作用引起的微生物好氧呼吸导致电子损失. 生物燃料电池可以将有机废水中的化学能直接转化为最清洁的电能, 同时又能处理污水, 具有显著的环境效益和经济效益.

关键词: 空气阴极生物燃料电池(ACMFC); 厌氧活性污泥; 乙酸钠; 葡萄糖; 功率密度; 电子回收

中图分类号: X505; X382 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)09-1786-05

Biological Wastewater Treatment and Simultaneous Generating Electricity from Organic Wastewater by Microbial Fuel Cell

YOU Shi-jie, ZHAO Qing-liang, JIANG Jur-qiu

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: An air-cathode microbial fuel cell (ACMFC) was successfully started up using anaerobic activated sludge as inoculums, generating a voltage of 0.24V after inoculations for 110 h. When using acetate and glucose as substrate, voltage of 0.38V and 0.41V (based on external resistance of 1 000 Ω) is obtained; meanwhile, the maximum power density reaches 146.56 mW/m² and 192.04 mW/m² respectively, suggesting that organic wastewater can be used to produce electricity. Removal efficiency of 99% (acetate) and 87% (glucose) is achieved simultaneously, demonstrating that ACMFC can treat organic wastewater. Electron recovery efficiency as low as 10% for both acetate and glucose is observed mainly due to aerobic respiration of microorganisms caused by diffusion of oxygen molecular from the cathode, leading to electron loss. MFCs are capable of converting chemical energy presented in organic wastewater into electricity energy with accomplishments of wastewater treatments simultaneously, which possibly captures considerable benefits in terms of environments and economics.

Key words: air-cathode microbial fuel cell (ACMFC); anaerobic activated sludge; acetate; glucose; power density; electron recovery

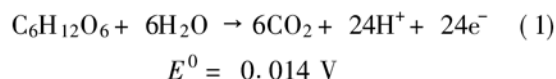
全世界每年用于处理污水消耗掉的能量十分巨大, 给社会和经济的发展带来严重的负担. 因此, 从污水中回收能源可以最大限度实现污水处理的可持续性发展, 具有十分显著的社会、环境和经济效益. 利用厌氧发酵技术可以从含有有机污染物的污水中回收氢气, 但这种方法只能使废水中 15% 的能量以氢气的形式回收, 换句话说, 经过产氢发酵后废水中剩余能量的 85% 还是被浪费掉了^[1]. 因此, 需要研发新的思路和方法来尽可能完全的回收污水中的能源.

1 基本原理

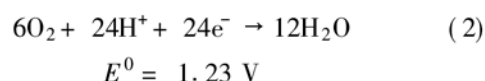
生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是以微生物作为催化剂将碳水化合物中的化学能转化为电能的装置, 由阳极区和阴极区组成, 中间用质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)分开(如图 1 所示). 生物燃料电池的工作过程分为几个步骤: ①在阳极区, 微生物利用电极材料作为电子受体将

有机底物氧化, 这个过程要伴随电子和质子(NADH)的释放; ②释放的电子在微生物作用下通过电子传递介质转移到电极上; ③电子通过导线转移到阴极区, 同时, 由 NADH 释放出来的质子透过质子交换膜也到达阴极区; ④在阴极区, 电子、质子和氧气反应生成水. 随着阳极有机物的不断氧化和阴极反应的持续进行, 在外电路获得持续的电流, 其反应式如下.

阳极反应:



阴极反应:



在传统的生物燃料电池中, 投加一些具有低电

收稿日期: 2005-08-05; 修订日期: 2005-09-26

作者简介: 尤世界(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生物燃料电池有机废水发电.

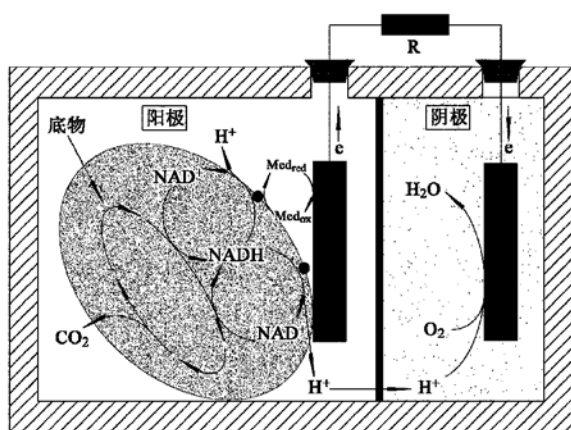


图 1 生物燃料电池及工作原理

Fig. 1 Schematic and working principle of MFC

位的物质^[2,3]作为微生物传递电子的中介体不但会对微生物产生毒害作用,而且会增加基建投资费用以及运行和管理的复杂性。前不久, Bond 等人发现,在海底的沉积物中存在一种细菌可以不需要电子转移中介体直接氧化有机物,如果利用导线将电子导出,可以获得连续的电流^[4],此外,人们发现,微生物可以自身产生一些转移电子传递体来促进电子向电极表面的转移,如 *Shewanella putrefaciens*^[5,6], *Pseudomonas aeruginosa*^[7,8]。

生物燃料电池不仅能够以单一的碳水化合物作为燃料发电,而且能够从废水中的有机污染物中回收电能并同时处理废水。和传统的废物资源化的方法相比,生物燃料电池可以在中温甚至低温条件下高效产电,产生的气体无需进一步处理,产生的污泥量少,节省了气体和污泥的处理费用。

空气阴极燃料电池省去了昂贵的质子交换膜,进而增大功率输出,减小内阻,用空气阴极取代了阴极曝气,节省能量消耗,优点更为突出^[9],具有很大的研发潜力。有关此方面的研究,目前国内未见报道。

本文的目的是使用活性污泥接种自行设计的空气阴极生物燃料电池,并对以乙酸钠和葡萄糖作为底物时对应的电能输出和污水处理进行研究。

2 材料与方法

将阳极和阴极分别置于有机玻璃制成的圆柱形反应器(长 6cm,直径 4cm,有效容积 60mL)两端,上端的中部设有取样口,两端分别设有进水和出水口。阳极使用碳纸(5cm × 5cm,有效面积 12.56cm², E-TEK)制成,阴极由含有金属 Pt 催化剂的碳纸(同阳极)制成。阳极和阴极之间用铜导线连接,电路中

设有变阻箱(0~1 000Ω)。实验过程产生的电压通过数字万用表(Agilent HP 34970, U.S.)测定,数据按照设定的时间间隔自动记录到计算机中,并用毫安计(0~5mA)进行校正。

功率密度 P (mW/m²) 按照下式计算:

$$P = \frac{UI}{A} = \frac{U^2}{RA} \quad (3)$$

式中, U (V) 为电压, I (mA) 为电流, R (Ω) 为电阻, A (m²) 为电极阳极的有效面积。

定义贡献于转化电量的有机物浓度为 EOD (electrochemical oxygen demand), 将得到的电压除以电阻,以一定的时间间隔在总时间区间内进行积分,然后根据法拉第定律进行转化。

$$\text{EOD} = \int \frac{U(t) dt}{R} \frac{M}{bFV} = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{R} \frac{M}{bFV} \quad (4)$$

式中, M 为有机物分子量(按 COD 计算, 32 g/mol); b 为氧化 1mol 有机物转移的电子数(按 COD 计算, 4e⁻); F 为法拉第常数(96 485 C/mol); V 为反应器容积(60mL)。

电子回收率(ERE)是 EOD 占 COD 去除总量(COD_r)的百分比,即:

$$\text{ERE} = \frac{\text{EOD}}{\text{COD}_r} \times 100\% \quad (5)$$

式中, COD 按照标准方法进行测定^[10]。

电池的内阻和电动势根据:

$$U = -Ir + \varepsilon \quad (6)$$

进行确定。其中, U 和 I 为不同外阻对应的电压和电流, r 为内阻, ε 为电动势。

生活污水和接种污泥分别取自哈尔滨某污水处理厂的初次沉淀池和二次沉淀池。将取回的污泥在厌氧条件下保存,向内投加营养溶液进行培养驯化 6 个月。使用乙酸钠或葡萄糖作为底物时,其组成为:乙酸钠(1.9 g/L)或葡萄糖(2.0 g/L)、NaHCO₃(3.13 g/L)、NH₄Cl(0.31 g/L)、NaH₂PO₄·H₂O(0.75 g/L)、KCl(0.13 g/L)、NaH₂PO₄(4.22 g/L)、Na₂HPO₄(2.75 g/L)、(NH₄)₂SO₄(0.56 g/L)、MgSO₄·7H₂O(0.2 g/L)、CaCl₂(15 mg/L)、FeCl₃·6H₂O(1 mg/L)、MnSO₄·H₂O(20 mg/L)。此外投加微生物生长所需的金属元素和微量元素^[12]。污泥的接种和底物更换操作均在厌氧箱内(25℃)进行。

3 结果与讨论

3.1 燃料电池启动

将生活污水与培养好的厌氧污泥按照 3:1 的比例投加到反应器中, 6 次更换活性污泥和生活污水, 110h 后电压迅速上升到 0.235V (如图 2 所示). 为了验证电流是由于生长在电极表面的微生物转移电子而产生, 在反应器成功启动后, 不再投加接种污泥, 而直接投加生活污水作为电子供体, 2 次底物更换完成后得到了 0.24V 的电压输出 (如图 3 所示), 表明生长在阳极表面的细菌承担电子的转移, 和液相中的微生物没有关系, 这个结果和 Lovley 等人得到的结论一致^[13]. 因此, 生物燃料电池启动实际上是微生物在电极表面形成生物膜的过程, 也是转移电子的微生物和其它种群微生物的竞争过程. 电压的升高是电极对转移电子微生物选择的结果.

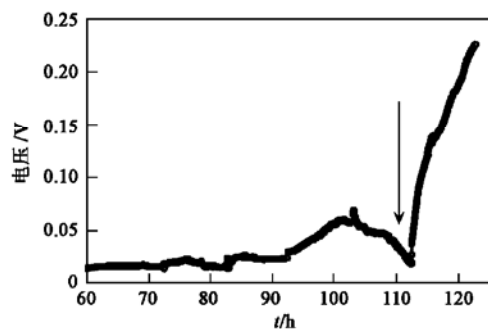


图 2 ACMFC 接种期电压随时间的变化
(箭头表示底物更换)

Fig. 2 Voltage output during inoculum period of MFC
(arrowhead indicates substrate changed)

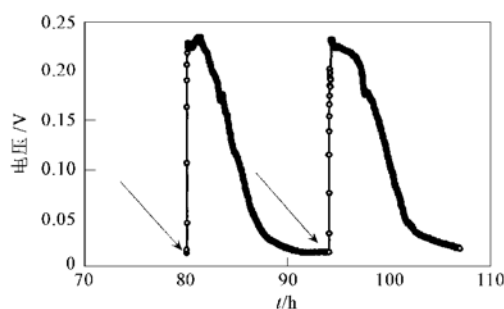


图 3 2 次更换底物对应的电压输出
(箭头表示底物更换)

Fig. 3 Voltage generation after two replacements of substrate (arrowhead indicates substrate change)

3.2 利用乙酸钠和葡萄糖发电

在燃料电池启动成功后, 使用乙酸钠和葡萄糖分别作为底物考察了其电能的输出情况. 通过变化外电阻(0~1 000 Ω) 得到了使用乙酸钠和葡萄糖作为底物时的功率密度极化曲线, 如图 4 所示, 二者的

最大功率分别为 146.56 mW/m^2 和 192.04 mW/m^2 (在 $R = 300 \Omega$ 时获得).

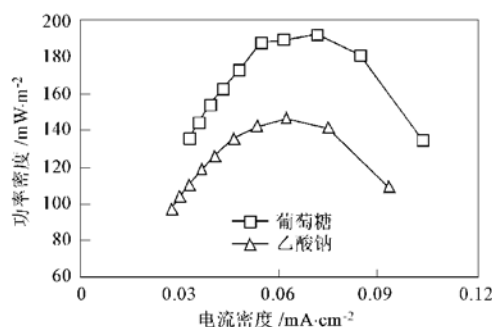


图 4 功率密度随电流密度的变化

Fig. 4 Power density as a function of current density

对于一个闭合的电路来说, 如果电源的电动势为 ϵ , 内阻为 r , 外阻为 R , 那么在 R 上的功率为:

$$P(R) = I^2 R = \left[\frac{\epsilon}{R + r} \right]^2 R = \frac{R}{(R + r)^2} \epsilon^2 \quad (7)$$

对两边取一阶导数, 得到:

$$\begin{aligned} \frac{dP(R)}{dR} &= \frac{(R + r)^2 - 2(R + r)R}{(R + r)^4} \epsilon^2 \\ &= \frac{r - R}{(R + r)^3} \epsilon^2 \end{aligned} \quad (8)$$

在驻点(即 $R = r$) 处, 功率达到最大为:

$$P_{\max} = \frac{\epsilon^2}{4r} \quad (9)$$

从图 5 可以看出, 乙酸钠和葡萄糖产生的电动势分别为 0.4513 V 和 0.5497 V, 这是因为乙酸钠氧化时的氧化还原电位小于葡萄糖; 内电阻分别为 281.28 Ω 和 317.21 Ω , 相对于葡萄糖来说, 乙酸钠为离子型有机物, 可以增加反应器内的离子强度, 从而具有较低的内阻.

利用公式(9)对最大功率进行估算, 得到葡萄糖的最大功率密度为 189.61 mW/m^2 , 乙酸钠的最大

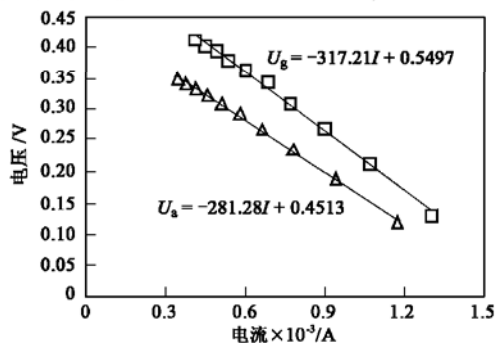


图 5 电压随电流的变化

Fig. 5 Voltage as a function of current

功率密度为 144.13 mW/m^2 , 与实验中得到的结论吻合较好。

3.3 废水处理与电子回收

电子在生物燃料电池内主要有 3 个去向, 一部分转化成电量, 一部分通过厌氧呼吸被消耗, 还有一部分通过微生物的兼氧和好氧呼吸被损失掉。电子回收率为贡献于电量转化的有机物(EOD)和总有机物浓度的比值, 反映的是转化为电能的有机物占有有机物总量的百分比。使用乙酸钠和葡萄糖作为底物时, 电子回收率分别为 9.56% 和 10.47%。这个结果表明, 有机物只有约 10% 的部分转化为电量, 其余 90% 的电子被损失掉, 主要是由于阴极对空气中氧气分子的透过作用。

根据文献报道的数据^[9], 可以估算阴极对氧气的透过速率。由于:

$$\frac{A}{A_L} = \frac{F}{F_L} \quad (10)$$

其中, A 和 A_L 分别为本实验和文献中使用的阴极面积; F 和 F_L 分别为本实验和文献报道的氧气透过速率。

将 $A_L = 7 \text{ cm}^2$, $A = 12.56 \text{ cm}^2$, $F_L = 0.187 \text{ mg/L}$ 代入式(10), 得到 $F = 0.336 \text{ mg/L}$ 。这部分透过的氧气是导致电子损失的主要因素。原因是反应器内的兼性好氧微生物能够利用有机物做电子供体, 利用氧气做电子受体进行代谢, 导致底物和电子的损失。本研究测定了乙酸钠和葡萄糖在生物燃料电池内的降解情况。结果表明, 燃料电池对乙酸钠的去除率高达 99%, 对葡萄糖的去除率也达到 87%。说明生物燃料电池不仅可以用来从有机废水中发电, 同时还可以处理污水。

3.4 生物燃料电池在废水发电中的应用讨论

从以上的结果中可以看出, 本研究首次使用活性污泥和生活污水成功的接种了空气阴极生物燃料电池, 并从乙酸钠和葡萄糖中回收了电能(最大功率分别为 146.56 mW/m^2 和 192.04 mW/m^2), 同时实现了废水处理(COD 去除率分别为 99% 和 87%)。虽然电子回收率仅有 10%, 但是考虑到存在于污水中的电子是源源不断的, 所以生物燃料电池可以以相对低的电子回收率来发电。此外, 还可以通过合理的设计和运行燃料电池来提高电子回收。

在传统的废水好氧处理中, 如果按照处理 1 m^3 的生活污水消耗 $0.5 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电能计算, 一个中等规模的污水处理厂(处理量 $3.0 \times 10^5 \text{ m}^3$) 每天处理污水消耗的电能为 $1.5 \times 10^5 \text{ kW} \cdot \text{h}$, 如果 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电按照

0.6 元计算, 这样规模的污水处理厂每年要消耗近 3 500 万元的电费。随着对环境保护力度的加大, 污水处理厂的数目将不断增加, 处理规模将继续加大, 这对政府和社会来说是一个严重的负担。生物燃料电池可以以微生物作为催化剂将废水中碳水化合物中的化学能直接转化为最清洁的电能, 同时又可以使废水得到处理, 最大限度地实现污水和废水处理的可持续性发展。当然, 正如 Fritz Scholz 等人指出的那样, 目前还没有办法估计该技术能够带来的经济效益^[13]。有关该领域的研究在国际上也刚刚起步, 但生物燃料电池正在引起人们的广泛关注, 希望在不久的将来, 这种全新的技术能够不断完善, 并最终应用于工程实践。

4 结论

(1) 厌氧活性污泥可以用来接种生物燃料电池, 经过近 110 h 的接种, 空气阴极燃料电池以生活污水做底物, 产生 0.24V 的电压。

(2) 乙酸钠和葡萄糖可以用来发电, 在外电阻等于内电阻时, 最大功率密度分别为 146.56 mW/m^2 和 192.04 mW/m^2 。

(3) 用葡萄糖和乙酸钠作为底物时, 去除率分别达到 99% 和 87%。电子回收率均较低(10% 左右), 主要是由于阴极对氧气分子的透过作用导致微生物好氧呼吸。

参考文献:

- [1] Logan B E. Feature Article: Biologically extracting energy from wastewater: biohydrogen production and microbial fuel cells [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 160A~167A.
- [2] Park D H, Zeikus J G. Electricity generation in microbial fuel cell using neutral red as electronophore [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, **66**: 1292~1297.
- [3] Siebel D, Bennetto H P, Delaney G M, *et al.* Electron transfer coupling in microbial fuel cells. I. Comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1984, **34B**: 3~12.
- [4] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, *et al.* Electrode reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, **295**: 483~485.
- [5] Hernandez M E, Newman D K. Extracellular electron transfer [J]. *Cell. Mol. Life Sci.*, 2001, **58**: 1562~157.
- [6] Angenent L T. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater [J]. *Trends Biotechnol.*, 2004, **22**: 477~485.
- [7] Rabaey K. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**:

- 3401~ 3408.
- [8] Hernandez M E. Phenazines and other redox-active antibiotics promote microbial mineral reduction [J]. Appl. Environ. Microbiol. , 2004, **70**: 921~ 928.
- [9] 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]. Environ. Sci. Technol. , 2004, **38**: 4040~ 4046.
- [10] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. In Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (18th ed). Washington D C: American Public Health Association, 1992.
- [11] Lovley D R, Phillips EJP. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese [J]. Appl. Environ. Microbiol. , 1988, **54**: 1472~ 1480.
- [12] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. Appl. Environ. Microbiol. , 2003, **69**: 1548~ 1555.
- [13] Scholz F, Schroder U. Bacterial batteries [J]. Nat. Biotechnol. , 2003, **21**: 1151~ 1152.

欢迎订阅《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想,理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国的《EI》,《BA》,《CA》;日本的《科学技术文献速报》;俄罗斯的《文摘杂志》等;国内的检索系统有《环境科学文摘》,《中国生物学文摘》,《中国地理科学文摘》,《中国地质文摘》,《中国科学引文数据库》和《中国科学论文统计与分析数据库》等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》为 16 开本,208 页,38 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 0205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102; 传真:010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www. hjkx. ac. cn