

单室型微生物燃料电池处理黄姜废水的性能研究

王超, 薛安*, 赵华章, 张宝刚, 倪晋仁

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:以黄姜废水为底物, 采用单室型微生物燃料电池, 验证了MFC处理黄姜废水的可行性, 研究了进水COD和 SO_4^{2-} 浓度对产电性能的影响. 控制电导率和COD等条件一致, 黄姜废水最大功率密度为葡萄糖配水的80.3%. 低COD浓度条件下MFC产电稳定, 功率密度随COD浓度上升而提高, 最高为 322 mW/m^2 ; 当COD提高至 2766 mg/L 以上时, MFC稳定产电的时长缩短且更新基质后无法恢复最佳产电水平, 表明过高的COD负荷会抑制产电微生物活性. COD最终去除率在68.2%~84.8%之间, 且随着初始浓度的提高去除率有所下降. 进水 SO_4^{2-} 浓度的提高使MFC输出功率密度增大, 但当 SO_4^{2-} 浓度 $> 7716 \text{ mg/L}$ (电导率 $> 8.19 \text{ mS/cm}$)时, 继续提高 SO_4^{2-} 浓度无法使功率密度增大. 与沉淀 SO_4^{2-} 后的废水比较, 含硫原水的最大功率密度平均下降14.5%, 其库仑效率也随 SO_4^{2-} 浓度提高明显下降, 表明存在 SO_4^{2-} 作为电子受体被还原, 降低了MFC的效率.

关键词:微生物燃料电池; 黄姜; 功率密度; 内阻; SO_4^{2-}

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3093-06

Performance of a Single Chamber Microbial Fuel Cell Utilizing *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright Wastewater

WANG Chao, XUE An, ZHAO Hua-zhang, ZHANG Bao-gang, NI Jin-ren

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The possibility of electricity generation in a single chamber microbial fuel cell fed with *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright wastewater was demonstrated, and the effects of COD and SO_4^{2-} concentration on MFC performance were investigated. Under the same conductivity and COD concentration, the power density generated from wastewater equaled to 80.3% of that from glucose. At low COD concentration, the electricity generation increased with increasing COD loading rates, and the maximum power density was 322 mW/m^2 ; while the COD concentration was enhanced over 2766 mg/L , the stable times for electricity generation was reduced and the MFC could not recover to previous performance as refueling. That indicates high COD loading rates would inhibit microbial activity. The COD removal rates varied from 68.2% to 84.8%, and it decreased when COD concentration climbed up. The power density was enhanced with SO_4^{2-} concentration increasing up to 7716 mg/L (Conductivity $> 8.19 \text{ mS/cm}$) after which no further improvements in power density were observed. The maximum power density of the wastewater containing SO_4^{2-} was lower by 14.5% on average than that of the wastewater which removed SO_4^{2-} . And its coulombic efficiencies declined substantially as SO_4^{2-} concentration increasing, which imply that the SO_4^{2-} is deoxidized as the electron acceptor, which takes the MFC efficiency down.

Key words: microbial fuel cell(MFC); *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright; power density; internal resistance; SO_4^{2-}

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是近年发展起来的清洁能源技术, 它能通过微生物将化学能转化为电能, 达到同时处理废水和生物产电的目的^[1], 利用这种技术处理废水是目前研究的主要方向之一^[2]. MFC分为单室型和双室型2种构型^[3], 其中不使用质子交换膜的单室结构, 内阻低^[4], 输出功率高^[5]; 同时, 单室型反应器具有结构简单、造价低^[6]等特点, 在污水处理领域具有广阔的工程应用前景^[2]. MFC的产电性能与废水底物类型^[7]、有机物浓度^[8], 以及溶液的离子浓度^[9]等有密切关系. 然而, 目前在应用单室型MFC处理实际废水的研究中, 进水COD负荷还比较低^[10, 11], 仍然缺少对运行参数优化和影响条件的研究^[12].

黄姜(*Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright, DZW)废水是以黄姜为原料的皂素生产过程中产生的一种高浓度有机废水. COD浓度在 $50\,000 \sim 70\,000 \text{ mg/L}$ 之间, 主要污染物组成是淀粉、纤维素、糖苷和木质素等^[13], 同时黄姜废水色度大、酸性强, 对环境破坏十分严重^[14]. 由于黄姜在加工过程中使用了大量的浓硫酸, 致使废水中 SO_4^{2-} 浓度高, 约为 $24\,000 \sim 47\,000 \text{ mg/L}$. SO_4^{2-} 在厌氧生物过程中易于被硫酸盐还原菌(SRB)还原生成硫化物, 从而毒害产甲烷菌的生长,

收稿日期: 2008-11-16; 修订日期: 2009-03-05

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAB04A14)

作者简介: 王超(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: wangchao@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xuean@iee.pku.edu.cn

造成黄姜废水难于应用传统的单相厌氧系统处理. 传统黄姜加工产业主要分布在湖北、陕西两省, 这里是我国南水北调中线工程的主要水源地, 黄姜废水对该水域污染十分严重^[15], 亟待治理.

基于上述分析, 本研究首次使用单室无膜型 MFC 技术处理黄姜废水, 考察进水 COD 负荷和 SO_4^{2-} 离子浓度等运行条件对电池产电性能和黄姜废水处理效果的影响, 论证了利用 MFC 技术处理黄姜废水的可行性, 以期黄姜废水污染治理提供了资源化利用的新思路.

1 材料与方法

1.1 MFC 反应器结构

电池反应器由有机玻璃构成, 正方体结构(边长 5 cm, 有效体积 125 mL). 反应器上部有采样口, 阳极和阴极分别从内外壁紧贴反应器同一侧面, 两极间距离与壁厚相等约为 1 cm. 无质子交换膜, 阴极镀铂面直接与水接触^[16]. 阳极采用碳毡(龙吟国际贸易有限公司, 北京), 长 15 cm, 宽 5 cm, 紧贴 2 个相对的侧面和底面放置. 阴极采用防水型镀铂碳纸(飞驰绿能电源技术有限公司, 北京), 载铂量 0.5 mg/cm^2 , 有效面积 9 cm^2 . 阴阳极都由铜导线连接, 闭合回路中外电路负载恒为 $1\,000 \, \Omega$. 采用 PMD-1208LS 数据采集器采集外电阻两端电压数据(MCC Corporation, USA), 每 10 min 记录一次外电路电压.

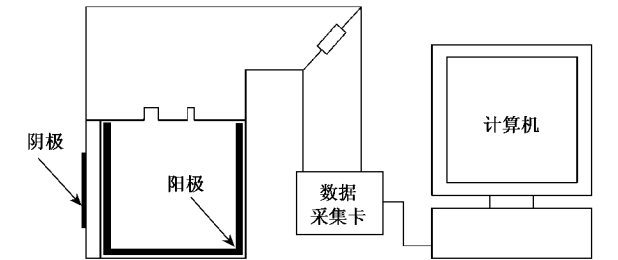


图 1 MFC 结构及实验系统示意

Fig.1 Exhibit of MFC configuration and experimental system

1.2 实验材料

黄姜废水取自湖北某皂素生产企业. 因原水 COD 浓度过高, 进入电池前需要对其进行稀释, 除分析 COD 的影响以外, 将进水 COD 控制在 $800 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$ 的浓度范围. 在研究 SO_4^{2-} 浓度影响时, 向黄姜废水中添加 CaO 、 BaCl_2 或 Na_2SO_4 来调节废水的 SO_4^{2-} 浓度. 厌氧污泥采用取自北京市高碑店污水处理厂的二级浓缩厌氧消化污泥. 污泥在厌氧条件下保存, 分别取 25 mL 上清液接种微生物燃料电池.

1.3 分析项目及方法

COD 与 SO_4^{2-} : 采用标准分析方法^[17]测定, COD 测量前先使用 $0.25 \, \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤.

功率密度 $P \text{ (mW/m}^2\text{)}$:

$$P = \frac{U^2}{RV} \cdot 10^3 \quad (1)$$

式中, U 为电压(V), R 为电阻(Ω), V 为阴极有效面积(m^2).

内阻采用极化曲线法^[18]进行测定, 单位为 Ω .

库仑效率是实际产电量和 COD 去除理论产电量的比值, 衡量电池的能量转化效率.

$$\text{库仑效率 } \eta = \frac{Q_a}{Q_t} = \frac{\int Idt}{96485 \cdot (\Delta\text{COD}/32) \cdot V \cdot 4} \quad (2)$$

式中, Q_a 是实际产电量(C), Q_t 是理论产电量(C), V 是反应器容积(L).

2 结果与讨论

2.1 MFC 处理黄姜废水的可行性

分别将黄姜废水和人工配制的葡萄糖营养液加入 MFC, 验证微生物燃料电池技术处理黄姜废水的可行性. 其中, 葡萄糖溶液(每 L 溶液中)组成为: 葡萄糖 750 mg、矿物质溶液 12.5 mL 和维他命溶液 12.5 mL^[19], 并添加适量 NaCl 以保证溶液电导率与稀释后的黄姜废水电导率一致. 外电路电压稳定后, 在 $10 \sim 5\,000 \, \Omega$ 区间变化外电阻, 采用稳态放电法^[20]分别测定 2 种底物 MFC 的极化曲线. 如图 2 所示, 黄姜废水燃料电池最大功率密度为 306 mW/m^2 , 电池内阻为 $300 \, \Omega$; 葡萄糖燃料电池最大功率密度为 381 mW/m^2 , 内阻为 $200 \, \Omega$. 葡萄糖营养液产电

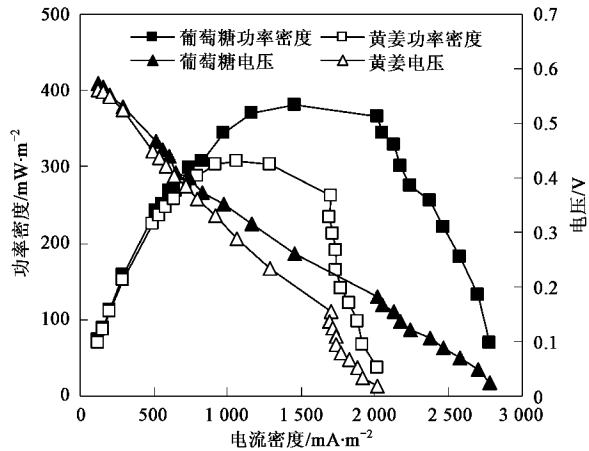


图 2 MFC 处理黄姜废水和葡萄糖配水的极化曲线对比

Fig.2 Comparison of polarization curves between DZW and glucose solutions

平比黄姜废水稍高,主要原因是:葡萄糖等小分子有机物,易于被微生物直接利用,而黄姜废水中有机物结构复杂,含有大量多糖、有机酸、短链的醇、醛类物质^[21],与葡萄糖相比更难于被产电微生物利用。

通过对比 MFC 处理黄姜废水与葡萄糖配水的性能参数,可以看到在同样 COD 浓度和溶液电导率的情况下,黄姜废水产电达到了葡萄糖溶液产电水平的 80.3%,两者产电水平处于同一量级,说明使用 MFC 技术处理黄姜废水具有其可行性。

2.2 COD 负荷对 MFC 产电性能的影响

将沉淀 SO_4^{2-} 后的黄姜原水按照不同比例进行

稀释,所得 4 组进水 COD 浓度分别为 (632 ± 130) 、 $(1\,435 \pm 320)$ 、 $(2\,766 \pm 590)$ 和 $(5\,813 \pm 810)$ mg/L,记录外电路电压,如图 3 所示。4 种浓度下,在初始周期 MFC 获得新的废水基质后产电电压迅速上升到最大 0.41 V 左右,但随着 COD 浓度的升高,MFC 稳定在最高产电水平的时间有所缩短。外电路电压从最大值降至 0.35 V 的持续时长分别为 125、95、101 和 24 h,尤其是 COD 浓度为 $(5\,813 \pm 810)$ mg/L 时,MFC 产电水平从初始阶段起一直持续下降,这可能是由于 COD 浓度过高对产电微生物产生抑制作用,使 MFC 无法达到最优产电水平。

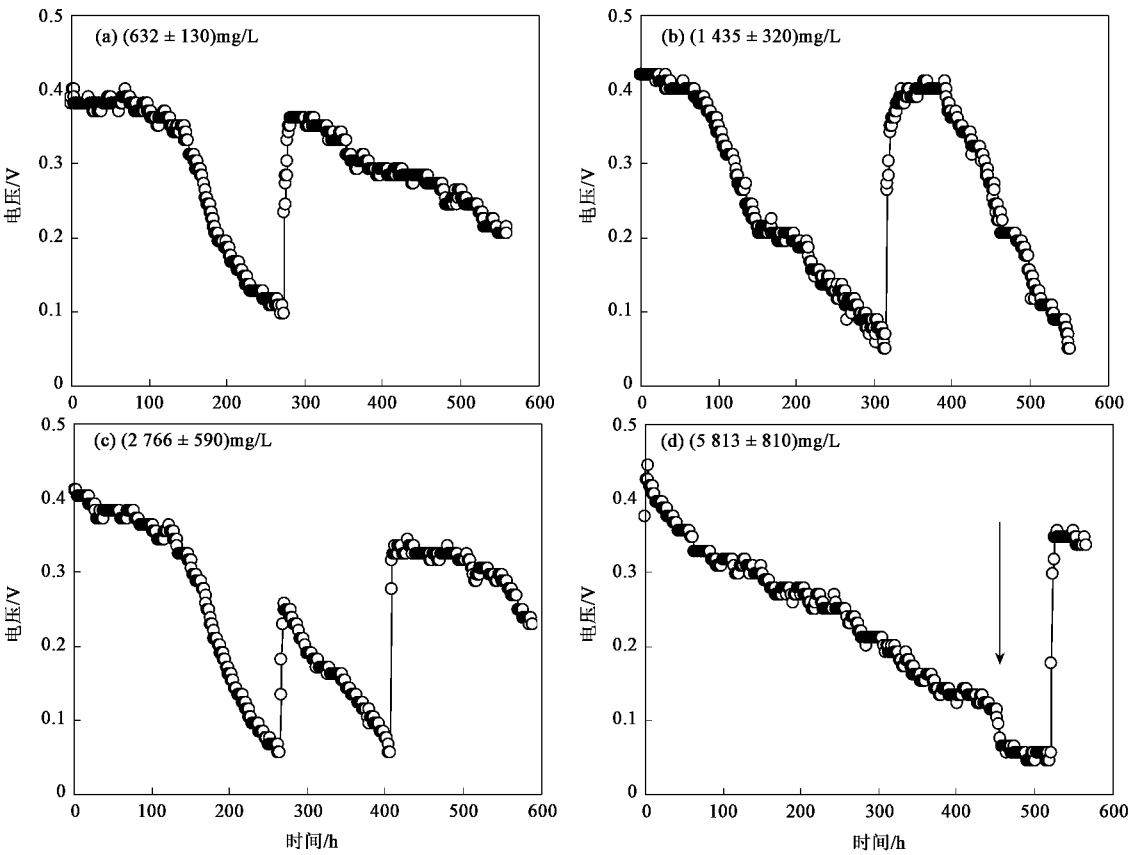


图 3 4 种 COD 浓度黄姜废水产电曲线

Fig.3 Potential curves of DZW wastewater with 4 different COD concentration

在产电电压降至 0.1 V 以下时更换基质,A、B 2 组低浓度废水能够迅速恢复到最佳产电水平,重新达到 0.41 V,并且产电过程与前一周期基本一致。在稳定产电阶段测量极化曲线,A、B 的最大输出功率分别为 289 mW/m²、322 mW/m²,说明适度提高废水有机物浓度可促进 MFC 产电^[8]。当 2 组高 COD 浓度废水重复加入时,MFC 均无法恢复原来产电水平。COD 为 $(2\,766 \pm 590)$ mg/L 的废水产电电压只能恢复到 0.25 V,之后开始迅速下降; $(5\,813 \pm 810)$ mg/L 的

废水再次加入时,MFC 外电路电压继续下降(箭头所示更新基质时间)。为验证产电受抑制是 COD 负荷过高的原因,加入 (632 ± 130) mg/L 的低 COD 浓度废水,外电路电压迅速恢复到 0.35 V,则说明过高的 COD 浓度是抑制微生物产电的主要原因。并且经过高 COD 负荷的废水后,MFC 外电路最大电压只能达到 0.35 V,比低浓度的废水产电电压 0.41 V 有所降低,说明长期高 COD 负荷已经对产电微生物产生影响,MFC 产电性能有所下降。

此外,产电过程中测量了 MFC 内溶液 pH 值每天的变化情况.3 种较低浓度的溶液 pH 值始终维持在 7.0 左右,而最高浓度的溶液经过 3 ~ 4 d 后 pH 降至 6.0.说明 COD 负荷在 $(5\,813 \pm 810)$ mg/L 时,会造成反应器内出现明显的酸化现象,抑制产电微生物的活性,从而影响 MFC 的产电性能.

2.3 MFC 处理黄姜废水效果分析

在初始周期,分别在进水 24 h 后以及电压降至 0.1 V 以下时取样,测量其 COD 值,结果见表 1.经过 24 h 停留时间,COD 去除率在 35.6% ~ 47.4% 之间,且随着进水 COD 浓度的上升,COD 去除率也有

所提高,这是因为在初始阶段产电微生物能够迅速利用黄姜废水中生化性好的有机物.当外电路电压降至 0.1 V 以下时,低浓度废水 COD 去除率最高达到 84.8%,而高浓度废水去除率为 68.2%,表明随着 COD 浓度提高去除率有所下降.进一步计算 MFC 的库仑效率可以发现,随着 COD 浓度的提升,库仑效率显著下降.以往的研究认为这一现象主要是由于高 COD 浓度处理时间较长,导致更多的氧气渗入,影响阳极上的厌氧反应^[4, 7, 22],但本实验中计算 24 h 的库仑效率仍然存在 COD 浓度升高库仑效率下降的现象,这主要是由于过高的有机物负荷被非

表 1 不同 COD 浓度黄姜废水的去除率和库仑效率

Table 1 COD removal rate and coulombic efficiency of DZW wastewater with different COD concentration

进水 COD /mg·L ⁻¹	24 h 出水 COD 去除率 /%	24 h 库仑 效率/%	最终出水 COD 去除率/%	最终库仑效率 /%
632 ± 130	35.6	9.8	84.8	34.5
1 435 ± 320	35.8	4.7	83.2	15.1
2 766 ± 590	39.5	1.9	73.1	8.1
5 813 ± 810	47.4	0.7	68.2	6.6

产电微生物降解^[10, 12].

2.4 SO₄²⁻ 对产电性能的影响

实验中将 SO₄²⁻ 分 6 种浓度梯度从 27 mg/L 提高到 9 782 mg/L,随着 SO₄²⁻ 离子浓度提高,MFC 最大功率密度从 271 mW/m² 显著提升至 761 mW/m²,增长 181%.随着 SO₄²⁻ 浓度增大,电导率从 1.32 mS/cm 逐渐提高到 11.21 mS/cm,MFC 的内阻从 300 Ω 降至 100 Ω.这说明由于离子浓度增大,增强了溶液的导电性并降低了电池内阻^[9].SO₄²⁻ 分别为 2 237 mg/L (*c*₁)、4 821 mg/L (*c*₂)、7 716 mg/L (*c*₃)、9 782 mg/L (*c*₄) 4 种较高浓度下的极化曲线如图 4 所示.

值得注意的是 SO₄²⁻ 浓度从 7 716 mg/L 提高到 9 782 mg/L 的过程中,MFC 的内阻和输出功率没有继续显著提升(见图 4 中 *C*₃ 和 *C*₄).这表明当 SO₄²⁻ 浓度 > 7 716 mg/L (电导率 8.19 mS/cm) 时,溶液离子浓度和电导率已经不是限制 MFC 输出功率的主要因素,此时 MFC 的阳极和阴极阻抗是影响 MFC 内阻和输出功率的关键因素^[5].

进一步取完全沉淀 SO₄²⁻ 后的黄姜废水,分别添加 NaCl 使其电导率与前述 6 种进水的电导率一致.对比两类废水的最大功率密度(见图 5),同电导率情况下除硫废水的产电效果要略好于黄姜原水.SO₄²⁻ 浓度在最低的 27 mg/L 时,两类进水的最大功率密度相差最小,为 11 mW/m²;SO₄²⁻ 浓度为 2 237

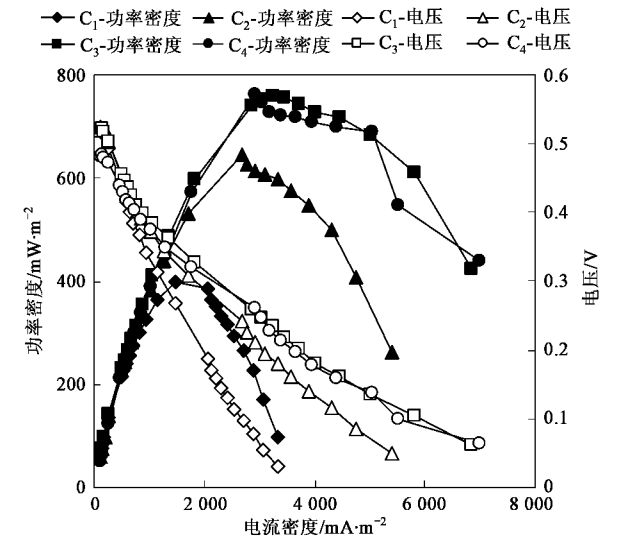


图 4 MFC 处理不同 SO₄²⁻ 浓度黄姜废水的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of DZW wastewater with different SO₄²⁻ concentration

mg/L 时两者的差距最大,为 160 mW/m².计算同电导率条件下两类水样的功率差值占黄姜原水功率的百分比,可以看到除硫废水比黄姜原水的功率密度高 4.1% ~ 40.2%,平均值为 14.5%.这说明 SO₄²⁻ 作为电子受体被还原^[23-25],降低了 MFC 的产电效率.但由于被还原生成的硫化物可以在阳极被氧化为单质硫或多硫化物^[26],因此 SO₄²⁻ 作为电子受体对 MFC

效率的影响有限,主要是通过提高溶液离子浓度,降低了 MFC 的内阻,增大了电池的输出功率.

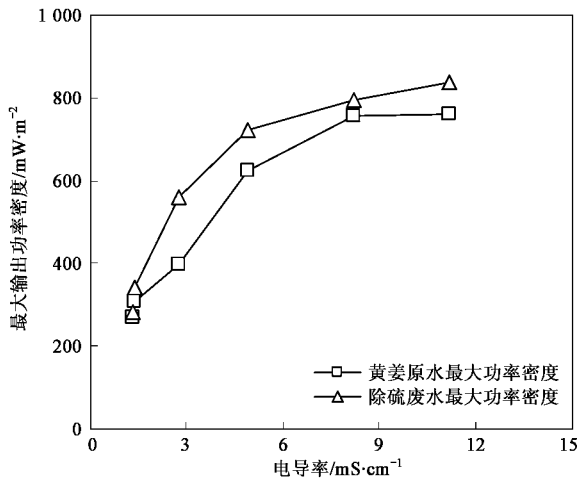


图 5 SO_4^{2-} 浓度对最大功率密度的影响

Fig.5 SO_4^{2-} effect on maximum power density

以外电路电压降至 0.1 V 以下作为一周期^[27], 计算不同 SO_4^{2-} 浓度时的库仑效率. 可以发现随着 SO_4^{2-} 浓度增加, 库仑效率从最大 44.6% 降低到 14.8%; 对比除硫废水的库仑效率, 无明显趋势变化, 范围在 36.2% ~ 57.3% 之间. 这也验证了 SO_4^{2-} 的存在会降低 MFC 的产电效率.

3 结论

(1) 首次利用无膜单室型 MFC 处理黄姜废水, 电能功率密度达到 271 ~ 761 mW/m², 24 h 水力停留时间条件下 COD 去除率可达 47.4%, 表明利用 MFC 技术处理黄姜废水是可行的, 能够实现废水处理和能源回收的双重目标.

(2) 过高的 COD 负荷会造成本实验中的 MFC 体系酸化, 影响产电微生物的活性, 降低 MFC 的库仑效率. 因此, 在本实验所采用的单室间歇运行的 MFC 中, 黄姜废水的进水 COD 负荷不宜过高, 应控制在较低浓度范围.

(3) SO_4^{2-} 一方面可以作为电子受体降低 MFC 的电能转化效率, 另一方面可以增加溶液导电性, 在一定程度上提高 MFC 的输出功率. 从实验结果可以看到, 当 SO_4^{2-} 浓度 > 7716 mg/L 时, 后一作用对 MFC 产电提升的影响渐弱, 因此可以考虑结合其他处理工艺, 控制 MFC 进水的 SO_4^{2-} 浓度, 达到较高的电能转化效率.

参考文献:

[1] Aelterman P, Rabaey K, Pham H Z, *et al.* Continuous electricity

generation at high voltages and current using stacked microbial fuel cells[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(10): 3388-3394.

[2] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5181-5192.

[3] Du Z W, Li H R, Gu T Y. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy[J]. *Biotechnol Advances*, 2007, **25**(5): 464-482.

[4] 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**(14): 4040-4046.

[5] Fan Y Z, Sharbrough E, Liu H. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(21): 8101-8107.

[6] 尤世界, 赵庆良, 姜珺秋. 电极构型对空气阴极生物燃料电池发电性能的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2159-2163.

[7] Heilmann J, Logan B E. Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell[J]. *Water Environ Res*, 2006, **78**(5): 531-537.

[8] Moon H, Chang I S, Kim B H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technol*, 2006, **97**(4): 621-627.

[9] Huang L P, Logan B E. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, **80**(2): 349-355.

[10] You S J, Zhao Q L, Jiang J Q, *et al.* Sustainable approach for leachate treatment: electricity generation in microbial fuel cell[J]. *J Environ Sci Health*, 2006, **41**(12): 2721-2734.

[11] Wang X, Feng Y J, Lee H. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell[J]. *Water Sci Technol*, 2008, **57**(7): 1117-1121.

[12] Feng Y J, Wang X, Logan B E, *et al.* Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, **78**(5): 873-880.

[13] 孙欣, 邓良伟, 吴力斌. 皂素生产废水污染特点及治理现状[J]. *中国沼气*, 2005, **23**(1): 25-28.

[14] 韩枫. 黄姜资源化综合利用工艺、机理及应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2008. 15-16.

[15] 李泽唐, 蔡鹤生, 马腾, 等. 水葫芦气囊预处理黄姜皂素废水的实验研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1369-1372.

[16] Yang S Q, Jia B Y, Liu H. Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technol*, 2009, **100**(3): 1197-1202.

[17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 164-213.

[18] Menicucci J, Beyenal H, Marsili E, *et al.* Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(3): 1062-1068.

[19] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory

- reduction of iron or manganese[J]. *Appl Environ Microb*, 1988, **55**(6): 1472-1480.
- [20] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 微生物燃料电池表观内阻的构成和测量[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1894-1898.
- [21] 安丽平. 黄姜皂素废水资源化利用及皂素洁净生产工艺研究[D]. 西安: 西北大学, 2006. 2-3.
- [22] Liu H, Cheng S, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 658-662.
- [23] Rabaey K, Clauwaert P, Aelterman P, *et al*. Tubular microbial fuel cells for efficient energy generation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(20): 8077-8082.
- [24] Rabaey K, Van de Sompel K, Maignien L, *et al*. Microbial fuel cells for sulfide removal[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5218-5224.
- [25] Dutta P K, Rabaey K, Yuan Z G, *et al*. Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide[J], *Water Res*, 2008, **42**(20): 4965-4975.
- [26] Zhao F, Rahunen N, Varcoe J R, *et al*. Activated carbon cloth as anode for sulfate removal in a microbial fuel cell[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(13): 4971-4976.
- [27] Min B, Kim J R, Oh S E, *et al*. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Water Res*, 2005, **39**(20): 4961-4968.