

以苯酚为燃料的微生物燃料电池产电性能研究*

蒋胜韬^{1,2} 管玉江¹ 白书立¹ 张秀云¹

(1. 浙江台州学院环境工程系, 浙江 台州 317000; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要 构建双室微生物燃料电池(MFC), 分别以单一葡萄糖、苯酚和葡萄糖、单一苯酚为底物运行 MFC, 对有机物在 MFC 中的降解以及 MFC 产电性能进行研究。试验结果表明, MFC 产电性能良好, 运行稳定, 以 500 mg/L 葡萄糖为单一底物时, MFC 最高输出电压可达 630 mV, 最大功率密度为 21.57 mW/m², COD 去除率为 54.74%。以苯酚和葡萄糖为 MFC 混合底物时, MFC 的产电性能及有机物去除率随底物中苯酚比例的增加而降低, 说明底物生物降解的难易对 MFC 的产电性能具有一定影响。以 500 mg/L 苯酚为 MFC 单一底物时, MFC 的最高输出电压为 201 mV, COD、苯酚去除率分别为 31.10%、28.0%, 表明 MFC 能够利用苯酚作为底物, 在降解苯酚的同时稳定向外输出电能。

关键词 微生物燃料电池 苯酚 产电 性能

Power generation from phenol degradation using microbial fuel cell JIANG Shengtao^{1,2}, GUAN Yujia¹, BAI Shuli¹, ZHANG Xiuyun¹. (1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang Taizhou University, Taizhou Zhejiang 317000; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing Jiangsu 210098)

Abstract: A double-chamber microbial fuel cell (MFC) was constructed for biodegradation of phenol with simultaneous electricity generation. Effect of different fuel substrate (single glucose, mixture of glucose and phenol and single phenol) on power generation of MFC was investigated through the batch experiments. Results showed that the MFC was operated stable with perfect electrogenesis capacity. using 500 mg/L glucose as single fuel substrate, the MFC achieved the maximum voltages of 630 mV and maximal power densities of 21.57 mW/m², the COD removal rate could reached to 54.74% during one cycle of operation. Using the mixture of glucose and phenol as fuel substrate, the electrogenesis capacity and organic removal rate was decreased with increasing the proportion of glucose in fuel substrate. This indicated that the biodegradability of fuel substrate had certain effect on MFC electrogenesis capacity. The maximum voltage was 201 mV when using 500 mg/L of phenol as sole fuel substrate. The COD, phenol removal rate was 31.10%, 28.0% respectively during one cycle of operation. The results indicated that phenol could be used in the MFC for generating power while effectively accomplishing biodegradation simultaneously. The MFC technology may provide a new method to treat organic wastewater.

Keywords: microbial fuel cells; phenol; power generation; characteristics

微生物燃料电池(MFC)是一种新型的废水处理技术, 由于该技术能在处理废水的同时利用微生物的催化作用将存储在有机物中的化学能转化为电能, 从而引起了人们的广泛兴趣和关注^[1-3]。目前已证实可被 MFC 作为燃料利用的有乙酸^{[4]658, [5]}、葡萄糖^[6]、海洋底泥^[7]、食品废水^[8]、养猪废水^[9]、城市污水^[10-12]、剩余污泥^[13]等易生物降解的物质。然而, 实际废水中往往含有大量的难降解有机物, 如芳香类化合物、酚类化合物等, 这类有机物大多数由人工合成, 种类繁多, 数量巨大, 生物毒性强, 能在环境中积累, 是废水处理过程中需重点考虑的对象。这些

难降解有机物能否被 MFC 利用并产电, 是决定 MFC 未来能否产业化应用于废水处理的重要问题之一。

近年来, 喹啉^[14]、吡啶^[15]、对苯二甲酸^[16]、苯^[17]、偶氮染料^[18]等难降解污染物质相继被证明可用于 MFC 降解产电, 这为 MFC 的未来实际应用奠定了一定基础。在此, 笔者以碳纤维布为阳极, 石墨电极为阴极构建双室 MFC, 分别以单一葡萄糖、苯酚和葡萄糖、单一苯酚为底物运行 MFC, 对有机物在 MFC 中的降解以及 MFC 产电性能进行了研究, 为酚类等难降解有机物的高效低耗处理提供了思路。

第一作者: 蒋胜韬, 男, 1980 年生, 博士研究生, 讲师, 主要从事废水处理技术研究。

* 台州市科技资助项目(No. 111KY03); 台州市环保科技项目(台环保[2012]73 号); 台州学院培育基金资助项目(No. 2012PY16)。

1 材料与方法

1.1 实验装置及材料

实验仪器:双室 MFC 反应器、滑动变阻器(阻值范围:1~3 000 Ω)、BQ50-1J 蠕动泵、XP-2000 微型曝气泵、UT701 数字多用表、AD8223h 数据采集卡。

图 1 为双室 MFC 结构图。两个电池反应室均为有机玻璃材料制成,呈圆筒形,每个反应室的容积约为 3.5 L,柱长为 20 cm,直径为 15 cm。两反应室由直径为 9 cm 的管状通道相连,中间用质子交换膜隔开,质子膜的有效面积约为 64 cm²。圆筒顶部有盖子,阳极室用盖子密封,阴极室不密封。两电极之间以铜线相连,滑动电阻器调节至 2 300 Ω 。MFC 的输出电压通过数据采集卡采集,采集的电压信号输入至计算机系统进行记录,记录频率为 1 次/h。

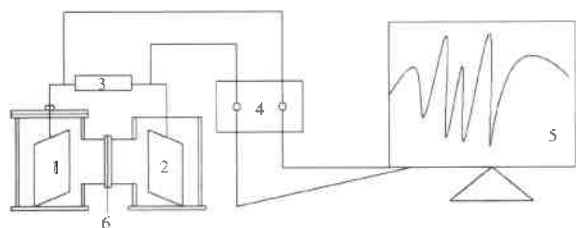


图 1 双室 MFC 结构图

Fig. 1 Illustration of two-chamber MFC
1—阳极;2—阴极;3—滑动变阻器;4—数据采集卡;
5—电脑;6—质子交换膜

质子交换膜在使用前需进行预处理。首先,将膜放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 3% (质量分数) 双氧水中浸泡 1 h 后放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中继续浸泡 1 h;然后,将膜放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡 1 h 去除金属离子杂质。最后,放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中浸泡 1 h 去除过量酸。将预处理后的质子交换膜保存在去离子水中备用。

阳极材料选用碳纤维布,使用前先进行预处理:用丙酮浸泡,置于超声波清洗器里清洗 1 h,晾干后,在 425 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉里烘烤 30 min 后冷却。由于碳纤维布非常柔软,易散落变形,因此需将其周围用布采边以防纤维掉落,然后固定于钛板上。阳极尺寸为 12.5 cm $\times$ 10.0 cm,有效面积为 80 cm²。

阴极选用石墨电极,尺寸为 15 cm $\times$ 10 cm $\times$ 1 cm,有效面积为 300 cm²。使用前用 1 mol/L HCl 浸泡去除杂质离子,使用后用 1 mol/L NaOH 浸泡去除其表面吸附的细菌。阴极室采用 50 mmol/L 铁氰化钾为电子的受体。

1.2 MFC 的微生物接种与运行

取浙江省某污水处理厂曝气池污泥进行驯化培

养,培养液组成为葡萄糖 1 000 mg/L, Na₂HPO₄ 4.090 g/L, NaH₂PO₄ 2.544 g/L, NH₄Cl 0.31 g/L, KCl 0.130 g/L 及微量元素,当 COD 去除率稳定在 40% 以上时视为培养结束。取 200 mL 污泥上清液为 MFC 的接种液,加入一定无机盐及微量元素,使 Na₂HPO₄ 为 4.090 g/L, NaH₂PO₄ 为 2.544 g/L, NH₄Cl 为 0.31 g/L, KCl 为 0.130 g/L,调节电解液 pH 为 7.0^[19],投加葡萄糖至 500 mg/L 开始运行 MFC,当输出电压降低到 180 mV 以下时,更换底物,开始新的产电周期。经过几个周期的稳定运行,当最大输出电压在 600 mV 左右,按 500 mg/L 苯酚+500 mg/L 葡萄糖、500 mg/L 苯酚+250 mg/L 葡萄糖、500 mg/L 苯酚+100 mg/L 葡萄糖、500 mg/L 苯酚的顺序逐步增加底物中苯酚比例,待 MFC 产电及苯酚去除率稳定后,开始记录相关数据。

1.3 分析和计算方法

通过 MFC 的输出电压及外电阻计算 MFC 的输出电流和功率,最大功率密度由式(1)计算。

$$P_s = P_{\max} / S \quad (1)$$

式中: P_s 为 MFC 的最大功率密度, mW/m²; $P_{\max}$ 为 MFC 可获得的最大功率, mW, $P_{\max}$ 可通过测定极化曲线得到; S 为阳极的有效面积, m²。

在 MFC 稳定运行的某个周期内取 n 个时间点,记录各时间点的输出电压,根据式(2)计算 MFC 的库伦效率:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n U_i \cdot \Delta t_i \cdot M}{R \cdot F \cdot b \cdot e \cdot V \cdot \Delta c} \times 100\% \quad (2)$$

式中: E 为 MFC 库伦效率, %; U_i 为 Δt_i 时刻 MFC 的平均输出电压, mV; Δt_i 为电压采样时间间隔, s; M 为 O₂ 分子量,为 32 g/mol; R 为外电阻, Ω ; F 为法拉第常数,取值为 96 485 C/mol; b 为 1 mol COD 所产生的电子的摩尔数, mol; e 为电子,电量为 1.6 $\times$ 10⁻¹⁹ C; V 为阳极室体积, L; Δc 为 COD 质量浓度的变化量, mg/L。

COD 的测定采用重铬酸钾法,苯酚浓度的测定采用 4-氨基安替比林分光光度法^[20]。

2 结果与讨论

2.1 不同底物条件下 MFC 的产电特性

2.1.1 以葡萄糖为单一底物时 MFC 的产电特性

图 2 为以 500 mg/L 葡萄糖为单一底物时, MFC 稳定运行 2 个周期的输出电压变化曲线。

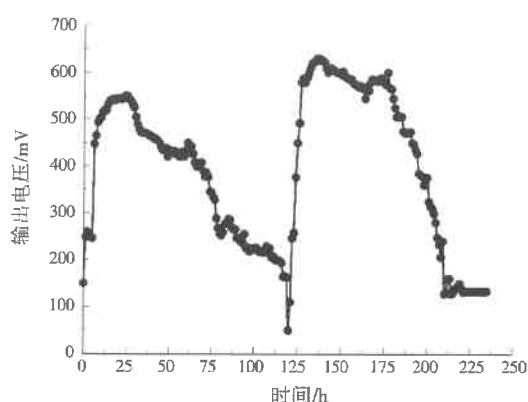


图2 以葡萄糖为底物时MFC输出电压变化曲线
Fig. 2 Electricity production of MFC using glucose as the substrate

由图2可见,以500 mg/L葡萄糖作为唯一底物时,MFC启动时间较短,运行24 h后MFC输出电压达到550 mV,运行120 h后输出电压在180 mV下,此时更换底物开始新的产电周期。在第2个运行周期,最高输出电压有所增大,达到630 mV,相对高压范围为400~630 mV,持续时间为74 h左右,形成一个较好的持续产电期,MFC最大功率密度可达21.571 mW/m²,MFC的平均运行周期为115 h,实验结果与国内外相关报道接近^[21-24],表明本研究中所采用的MFC产电性能良好,运行稳定,数据采集系统可靠。

2.1.2 以葡萄糖和苯酚为混合底物时MFC的产电性能

图3为以葡萄糖和苯酚为混合底物时,MFC稳定运行2个周期的输出电压变化曲线。

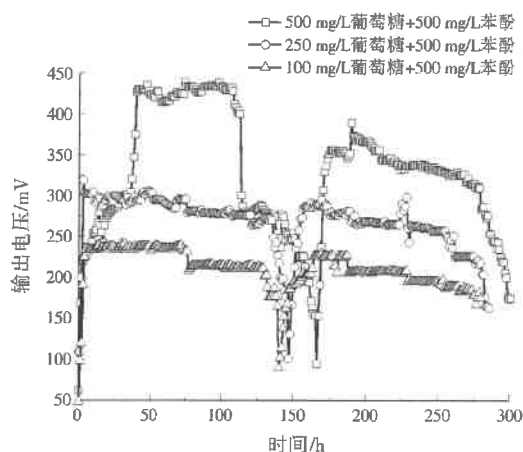


图3 以葡萄糖和苯酚为混合底物时MFC输出电压变化曲线
Fig. 3 Continuous electricity production of MFC using glucose-phenol mixture as substrate

由图3可见,MFC可利用苯酚和葡萄糖作为混合底物产电,随着葡萄糖浓度的减少,MFC的产电

性能也减小,表现在最大输出电压逐渐降低,当葡萄糖质量浓度为500 mg/L时,MFC的最高输出电压、最大功率密度分别为434 mV、10.233 mW/m²;当葡萄糖浓度为250 mg/L时,最高输出电压与最大功率密度分别为304 mV、5.021 mW/m²;当葡萄糖质量浓度为100 mg/L时,最高输出电压与最大功率密度分别为241 mV、3.150 mW/m²。MFC的运行周期随着葡萄糖浓度的减少有所缩短,当底物中葡萄糖质量浓度为500、250、100 mg/L时,MFC的运行周期分别为170、146、141 h,说明MFC的运行周期与其有机负荷呈正相关关系。

2.1.3 以苯酚为底物时MFC的产电性能

图4为以500 mg/L苯酚为单一底物时,MFC稳定运行2个周期的输出电压变化曲线。

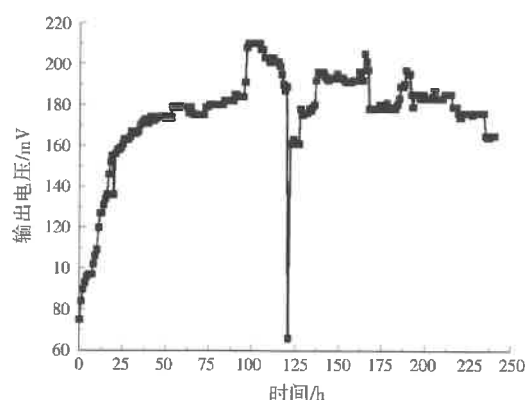


图4 以苯酚为底物时MFC输出电压变化曲线
Fig. 4 Continuous electricity production of MFC using phenol as substrate

由图4可见,当以500 mg/L苯酚为单一底物时,MFC稳定运行2个周期的平均最高输出电压为203 mV,平均最大功率密度为2.396 mW/m²,说明此时MFC的产电性能小于以单一葡萄糖及葡萄糖和苯酚混合底物时的MFC产电性能,相应的运行周期也减少到120 h左右。

2.2 MFC产电过程中COD和苯酚的降解效果

不同底物下MFC对COD和苯酚的降解情况如图5、图6所示。

由图5可见,当以500 mg/L葡萄糖为单一底物时,MFC对COD的去除率最高,为54.74%;以500 mg/L苯酚为单一底物时,MFC对COD去除率最低,为31.1%。采用混合底物时,MFC对COD去除率介于33.75%~41.88%,COD去除率随底物中苯酚比例的增加而逐渐降低,说明微生物的活性受到一定抑制。

由图6可见,采用苯酚和葡萄糖为混合底物时,

MFC对苯酚的去除率明显高于以单一苯酚为底物时苯酚的去除率。以500 mg/L苯酚为单一底物时,苯酚的去除率为28.0%,而当底物中加入500、250、100 mg/L葡萄糖时,苯酚的去除率分别提高到33.3%、31.4%、30.4%。从中可以看出,以葡萄糖和苯酚为混合底物时,MFC对苯酚的去除率随苯酚在底物中比例的增加而减少,但影响不是很大。

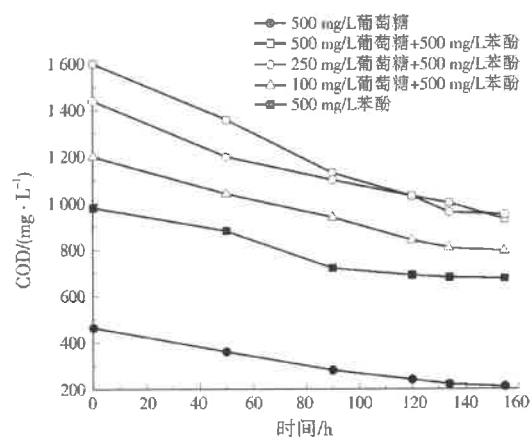


图5 不同底物下MFC对COD的降解
Fig. 5 Variation of COD in the MFC using glucose-phenol mixture as substrates

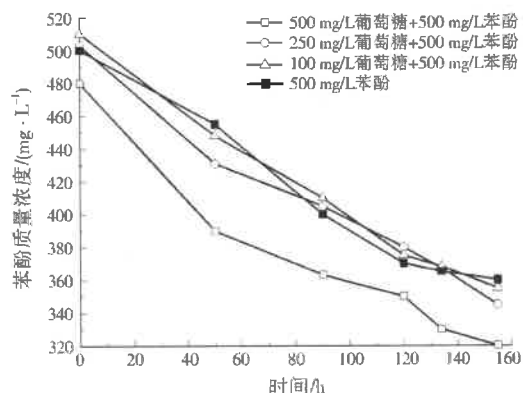


图6 不同底物下MFC对苯酚的降解
Fig. 6 Variation of phenol concentration in the MFC using glucose-phenol mixture as substrates

2.3 极化曲线

以500 mg/L苯酚+250 mg/L葡萄糖为混合底物时,当MFC产电达到稳定后,对其进行稳态放电实验,得到的MFC极化曲线见图7。

用滑动变阻器调节MFC外电阻依次为5 000、4 500、4 000、3 500、3 000、2 500、2 000、1 500、1 000、500、250、100、50 Ω ,记录每个电阻对应的稳定电压值,每个外电阻重复至少2次,同时计算出相应的功率密度。由图7可见,在外电阻为500 Ω 时,MFC的功率密度出现峰值,为23.639 mW/m^2 。此时外电阻可视为电池内阻,这说明本实验设计的以

碳纤维布为阳极的双室MFC内阻在500 Ω 左右。

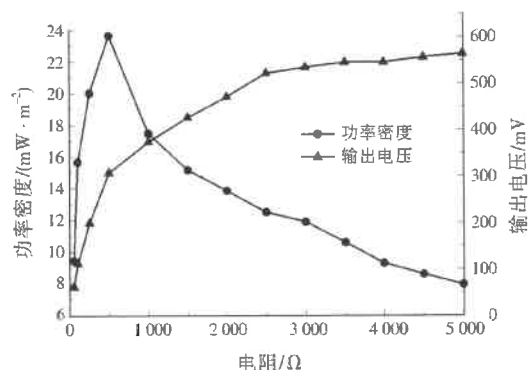


图7 稳定状况下电池的极化曲线

Fig. 7 Polarization curve of MFC under steady state

2.4 电极表面生物膜的形态分析

采用扫描电镜(SEM)对MFC运行前后阳极材料表面进行形态观察,结果见图8。

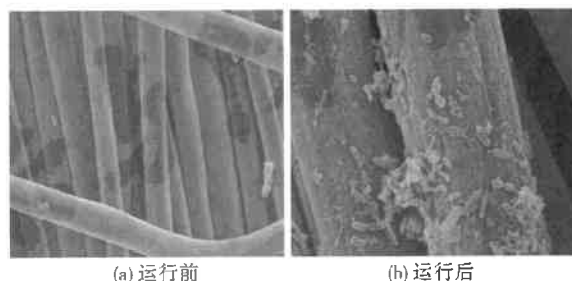


图8 阳极表面SEM形态观察

Fig. 8 SEM observation of anode before and after MFC operation

图8(a)为MFC运行前碳纤维布放大1 000倍的SEM图,碳纤维布具有相互交错的网状结构,这种结构有利于微生物的附着和生长^[25-26]。图8(b)为MFC运行85 d后碳纤维布放大5 000倍的SEM图,经过85 d的运行,阳极表面附着了大量不同尺寸及不同形状的微生物,微生物生长较为致密,生物膜厚度约为2.0 μm ,这些微生物以碳纤维丝组成的网状结构为依托,相互粘连形成菌胶团。经鉴定,微生物以杆菌为主,另外有少量球菌和丝状菌。这和LIU等^{[4]660}使用生活污水接种的空气阴极型MFC中阳极细菌形态十分类似。虽然MFC的操作方式有所不同,但是产电细菌的形态、生长和分布表现出了一定的共性,说明这些细菌承担了有机物的氧化和电子的转移^[27]。

3 讨论

3.1 MFC的产能特性

以易生物降解的葡萄糖为单一底物时,MFC产电性能及污染物去除效率均最大,以葡萄糖和苯酚

为混合底物时,两者不同配比会对 MFC 的运行效果产生一定影响。在苯酚浓度不变的情况下,随着葡萄糖浓度的减少,即苯酚在底物中的比例增加,MFC 产电性能逐渐衰减,污染物去除效率也越来越低。以苯酚为单一底物时,MFC 的产电性能及污染物去除效率均为最低。这是因为葡萄糖浓度过低不仅可影响苯酚的共基质代谢过程,也大大限制了产电细菌的产电能力,从而使 MFC 的最大输出电压和功率密度均明显降低^[28]。由此可见,底物的生物降解性对 MFC 的产电性能具有明显的影响。

3.2 MFC 的库仑效率及误差分析

目前国内外已报道的 MFC 的库仑效率在 0.04%~97.00%。本实验的库仑效率较低,以 500 mg/L 葡萄糖为单一底物时 MFC 的库仑效率最高,为 0.97%,而以 500 mg/L 苯酚作为唯一底物时,库仑效率最低,仅为 0.29%,以葡萄糖和苯酚为混合底物时,MFC 的库仑效率随着葡萄糖浓度的减少逐渐降低,当葡萄糖质量浓度分别为 500、250、100 mg/L 时,MFC 的库仑效率依次为 0.48%、0.34%、0.31%。究其原因,可能有以下几点:(1)与以往的研究相比,本实验构建的双室 MFC 阳极室体积较大,这可能使传质阻力增加,从而使库仑效率较低^[29];(2)本实验对产电微生物的驯化时间不长,MFC 阳极室中以非产电细菌占多数。在运行过程中也能观察到阳极室上方有气体的累积,说明溶液中有有机物的降解大部分是通过水解酸化或产氢产甲烷菌的厌氧发酵完成的,而不是在产电微生物作用下进行;(3)由于苯酚是难降解的有机物,可降低产电细菌的活性,从而减少电能输出;(4)本实验 MFC 是在低温(1~5℃)条件运行,对 MFC 库仑效率有一定影响;(5)高内阻也是造成 MFC 库仑效率偏低的主要原因之一。

4 结 论

(1) 实验构建的双室 MFC 产电性能良好,运行稳定,以 500 mg/L 葡萄糖为单一底物时,MFC 最高输出电压可达 630 mV,COD 去除率为 54.74%。

(2) 以苯酚和葡萄糖为混合底物,MFC 的产电性能及有机物去除率随底物中苯酚比例的增加而降低,这是因为葡萄糖浓度过低不仅可影响苯酚的共基质代谢过程,也大大限制了产电细菌的产电能力,从而使 MFC 的最高输出电压和最大功率密度均有所降低,说明底物的生物降解性对 MFC 的产电性能具有明显的影响。

(3) 以 500 mg/L 苯酚为 MFC 单一底物时,MFC 的最高输出电压为 201 mV,COD、苯酚去除率分别为 31.10%、28.0%,表明 MFC 能够利用苯酚作为底物,在降解苯酚的同时稳定向外输出电能。

(4) 酚类难降解有机物的 MFC 产电及同步降解性能研究还存在较多的未知问题,MFC 的性能受其他很多因素的影响,如温度、内阻、pH 等,因此实验过程还有待于进一步优化。

参考文献:

- [1] LOGAN B E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells[J]. *Nature Review Microbiology*, 2009, 7(5): 375-381.
- [2] PANT D, BOGAERT G V, DIELS L, et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(6): 1533-1543.
- [3] LOGAN B E. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems[J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2010, 85(6): 1665-1671.
- [4] LIU Hong, CHENG Shaoan, LOGAN B E. Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(2).
- [5] 黄霞, 范明志, 梁鹏, 等. 微生物燃料电池阳极材料特性对产电的影响[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(3): 8-13.
- [6] CHAUDHURI S K, LOVLEY D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells[J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(9): 1229-1232.
- [7] BOND D R, HOLMES D E, TENDER L M, et al. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 483-485.
- [8] OH S E, LOGAN B E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies[J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 4673-4682.
- [9] MIN B, KIM J, OH S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [10] MIN B, LOGAN B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(21): 5809-5814.
- [11] LIU Hong, 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]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(14): 4040-4046.
- [12] ZUO Yi, CHENG Shaoan, DOUG C, et al. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3347-3353.
- [13] 贾斌, 刘志华, 李小明, 等. 剩余污泥为燃料的微生物燃料电池产电特性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1227-1230.
- [14] 罗勇, 张仁铎, 李婕, 等. 以吡啶为燃料的微生物燃料电池降解和产电特性[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(6): 770-774.

(下转第 30 页)