

文章编号: 1673 1689(2010)04 0629-05

基于底物类型的微生物燃料电池的产电特性

赵娟¹, 吴瑾妤¹, 李秀芬^{*1}, 陈坚²

(1. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 针对目前太湖流域大量蓝藻水需销纳的状况, 研究开发了从蓝藻水中回收电能同时将其中的有机污染物质降解的沉积型微生物燃料电池(Sediment Microbial Fuel Cell, SMFC)体系。作者主要考察了不同底物类型对 SMFC 体系产电特性的影响。结果表明, 底物类型对所构建 SMFC 体系的运行特性有较大影响。功率密度峰值依蓝藻+ 乙酸钠、蓝藻、蓝藻+ 葡萄糖和空白体系的顺序递减, 分别为 15.59、12.72、10.52、8.35 mW/m²。COD 去除率则依蓝藻+ 乙酸钠、蓝藻+ 葡萄糖、蓝藻和空白体系的顺序递减, 分别为 60.1%、27.2%、19.6%、18.1%。功率密度和 COD 去除率变化规律的区别, 主要归因于发酵型底物葡萄糖的存在导致体系中去掉的 COD 并非全部被产电微生物所利用。

关键词: 沉积型微生物燃料电池; 功率密度; 底物类型; 蓝藻

中图分类号: Q 939.97

文献标识码: A

Power Generation of MFC Based on Substrate Types

ZHAO Juan¹, WU Jinyu¹, LI Xiufen^{*1}, CHEN Jian²

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Key Lab of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The sediment microbial fuel cells (SMFC), which can simultaneously degrade organic pollutants and recover electric energy, are developed to treat cyanobacterial water, which can biologically degrade organic pollutants and recover electric energy. The effects of substrate types on power generation of SMFC were investigated in this study. The results showed that the performance of SMFC established was significantly influenced by substrate type. The power densities of cyanobacteria+ sodium acetate, cyanobacteria, cyanobacteria + glucose and control system were 15.59, 12.72, 10.52 and 8.35 mW/m², respectively, while the COD removal efficiency of those were 60.1%, 27.2%, 19.6% and 18.1%, respectively. The different variational law between the power densities and the COD removal efficiency could be attributed to the fact that the removed COD was not completely used to power generation by the electricigens in the SMFC system due to the existence of ferment substrate glucose.

Key words: sediment microbial fuel cell, power density, substrate types, cyanobacteria

收稿日期: 2009-09-01

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2007022)。

* 通信作者: 李秀芬(1968), 女, 河北滦南人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境生物技术方面的研究。

Email: xfli@jiangnan.edu.cn

作为水体环境污染的副产物,蓝藻的有机成分极为丰富,蛋白质质量分数高达38%~47%,同时含有大量多糖及多种氨基酸和维生素。据统计,2007年太湖蓝藻暴发期间,每天有1 000 t蓝藻水从太湖水体中打捞上岸^[1],持续近一个月,这些蓝藻水如不妥善处理,容易通过渗漏和径流重新回到太湖水域造成二次污染,因此,如何处置日益增多的蓝藻水成了重要而紧迫的现实问题。

由于石油危机的爆发,对世界经济造成巨大的影响,国际舆论开始关注世界能源危机问题^[2]。微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是从城市污水和有机固体废弃物中回收能源的重要手段之一。2003年^[3],马萨诸塞(Amherst)大学的微生物学家Lovley D. R. 将MFC的燃料首次扩展到广泛的生物质,所得微生物以植物中的葡萄糖、果糖和木糖等为燃料。此后,MFC用于产电的底物逐步多样化,既有单一的小相对分子质量物质,如葡萄糖、果糖、丙酸盐、丙酮酸盐和乳酸盐等^[4],也有复杂的大相对分子质量化合物,如蛋白胨、牛肉膏、淀粉和类纤维素等^[5-7]。

针对目前太湖流域大量蓝藻水需销纳的状况,在建立并启动从蓝藻水中回收电能同时将其中的有机污染物质降解的无介质沉积型MFC(Sediment MFC, SMFC)的基础上,探讨底物类型对SMFC运行特性的影响及其处理蓝藻水的可行性。

1 材料与方 法

1.1 实验装置

单室SMFC实验装置见图1。主要由2 000 mL烧杯、碳毡电极(Φ80 mm×10 mm,北京三业碳素)和1 400 Ω的外阻构成。烧杯内为800 mL阳极混合液和800 mL阴极缓冲液,由沉降性自然形成阴阳极区界面,阳极碳毡距烧杯底部1~2 cm,阴极碳毡上表面与缓冲液液面平齐以保证与空气接触。数据采集器(北京瑞博华, RBH8223h型)定时记录电压值。

1.2 实验方法

实验接种污泥为无锡柠檬酸厂UASB反应器中的厌氧颗粒污泥,接种污泥浓度(VS)为57 g/L。阳极培养液^[8](成分g/L):葡萄糖3.0, NH₄Cl 0.8, NaHCO₃ 2.5, KH₂PO₄ 0.3, KCl 0.1, MgCl₂ 0.1, CaCl₂ 0.1,另加入3%的氯仿并调节pH至中性。阴极采用磷酸盐缓冲液^[9](成分g/L):KCl 0.1, NaCl 1.0, Na₂HPO₄ 2.75, KH₂PO₄ 4.22。阳极混合液及阴极缓冲液体积分别为800 mL。启动期

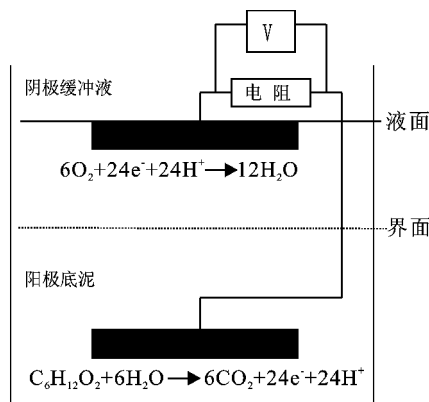


图1 SMFC装置示意图

Fig. 1 Schematic of SMFC

间,阳极混合物中加入10 g/L蓝藻。4套装置同时启动,启动成功后,分别在阳极区添加蓝藻50 g、蓝藻50 g+葡萄糖3 g、蓝藻50 g+乙酸钠3 g和不添加任何物质,研究底物类型对SMFC系统运行特性的影响。序批式室温运行。

1.3 分析测试

通过设定不同的外载电阻(100~3 000 Ω,步长100 Ω)测得不同负载两端的电压 U ,根据欧姆定律 $U=IR$ 计算电流 I ,将电流 I 换算为单位阳极投影面积电流密度作横坐标,电压 U 为纵坐标得到系统的极化曲线。功率密度达到峰值时,内阻与外阻相等,据此确定系统内阻。

由数据采集仪器定时采集电压值,由此计算电池输出功率密度^[10]。COD、VSS、pH等的测定均采用国家标准方法。

2 结果与分析

2.1 SMFC的极化曲线

图2给出了所构建SMFC系统运行5 d后的极化曲线。由图2可以看出,随着反应的进行,电池电压逐步降低,而当外电阻到达一定数值后,功率密度出现峰值,并维持一段时间后缓慢降低。外电阻与内阻相等时,电池的功率密度最高,因此确定体系的最佳外电阻为1 400 Ω。

2.2 SMFC的启动运行

如图3所示,启动期间,无论是功率密度的最高值还是稳定值,4套装置均呈渐增趋势。

新鲜阴极溶液的加入可带入充足的溶解氧和本底质子浓度,明显加快SMFC的阳极微生物氧化反应和阴极还原反应的速度,导致功率密度迅速上升。随着反应的进行,SMFC的底物、质子传递问题凸现,同时阳极部分底物和微生物扩散到阴极,缩小了阴阳极间的电势差,电压开始降低并稳定。

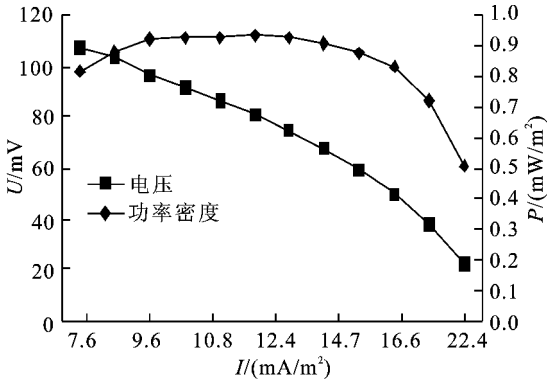


图 2 SMFC 极化曲线

Fig. 2 Polarization profiles of SMFC

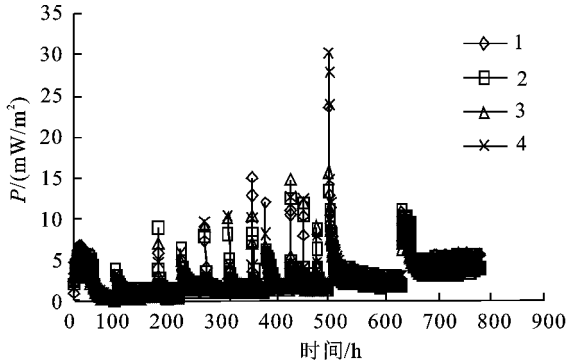


图 3 启动期间 SMFC 功率密度的变化情况

Fig. 3 Changes in the power density of SMFC during its startup

在功率密度升高和降低的反复中, 稳定功率密度开始提高, 推测阳极上富集了一定数量的产电微生物, 是否形成生物膜还有待进一步考察。启动第一周期 4 套装置平均稳定功率密度为 0.44 mW/m^2 , 启动结束时达到 5.66 mW/m^2 。同时, 最终四套 SMFC 装置在最高和稳定功率密度上表现出归一化趋势, 可用于后续底物类型实验研究。

2.3 底物类型对 SMFC 功率密度的影响

由图 4 可以看出, 待反应稳定后, 蓝藻+ 乙酸钠为底物的 SMFC 体系功率密度最高, 其峰值达 15.54 mW/m^2 , 实验结束时的稳定值为 7.28 mW/m^2 。蓝藻+ 葡萄糖为底物的 SMFC 体系功率密度最低, 其峰值和稳定值分别为 10.52 mW/m^2 和 4.55 mW/m^2 。太湖蓝藻以微囊藻为主, 其蛋白质质量分数高达 69.78% 且主要为色氨酸的贡献^[11]。微生物降解葡萄糖过程中生成乙酸盐^[12], 蛋白质在酸性条件下水解成色氨酸并被微生物降解利用。色氨酸的最终降解产物为乙酰 CoA, 正是 TCA 过程发生的重要条件。MFC 的产电是微生物呼吸链中产生的电子通过外电路而不通过氧化磷酸化过程产生 ATP 形成的。色氨酸的降解与微生物产电形成了竞争, 所以蓝藻+ 葡萄糖体系的功率密度在

前 100 h 高于蓝藻体系, 之后逐渐降到最低。

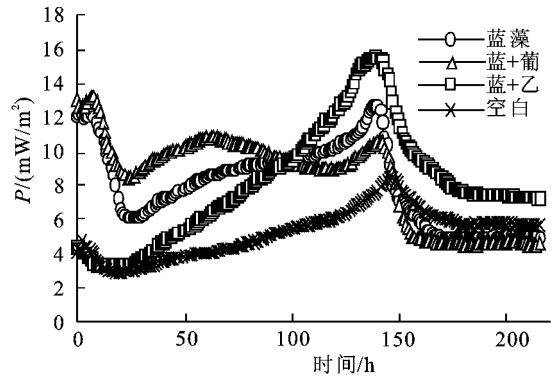


图 4 底物类型对 SMFC 功率密度的影响

Fig. 4 Influence of substrate type on the power density of SMFC

不添加任何底物的对照 SMFC 体系中, 因所含营养物质有限, 制约了产电微生物产电活性的进一步提高, 功率密度较低, 最高值和稳定值分别为 8.35 mW/m^2 和 5.62 mW/m^2 。葡萄糖是微生物最易吸收和分解的发酵型底物, 发酵过程中的中间产物之一为氢气, 较易被位于生物膜表面的产甲烷菌利用, 无法被靠近电极表面的内层产电菌吸收, 产电效率不高。乙酸钠不同, 它是易被产电菌直接利用的非发酵型底物为底物^[13], 消耗利用速度快, 故产电效率高一些。另外, 以蓝藻为底物的 SMFC 体系最大功率密度高于空白体系, 为 12.67 mW/m^2 , 说明蓝藻可作为 SMFC 体系的底物用于产电。

SMFC 的功率密度普遍比其他单室 MFC 的一般水平低很多, 传质限制是其产电不高的重要因素之一。因为阳极底泥中 H^+ 由下向上的扩散过程及电极周围易出现的反应物供应不足、产物积累现象会产生较大欧姆损失和浓差损失, 两者也是内阻的重要组成。Tender 等^[14] 在类似的 SMFC 中得到持续稳定的最大功率密度为 20 mW/m^2 左右, Lowy 等将阳极电极若经 AQDS 修饰后最大功率密度为 98 mW/m^2 左右, 若加入 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 最大功率密度能达到 105 mW/m^2 ^[15]。本实验 SMFC 系统采用普通碳毡电极, 总体功率密度水平不高, 在后续的实验可以通过优化电极间距与阴阳极区体积比来提高功率密度。

2.4 底物类型对 SMFC 中 COD 去除率的影响

实验中单独蓝藻体系、蓝藻+ 葡萄糖体系和蓝藻+ 乙酸钠体系的进水 COD 质量浓度分别为 $2.373, 6.583, 6.508 \text{ mg/L}$, 运行结束后出水 COD 质量浓度分别为 $1.908, 4.792, 2.597 \text{ mg/L}$ 。图 5 给出了不同底物类型 SMFC 体系对 COD 去除率的影响, MFC 体系中, COD 的去除并非完全与功率密度

成正比的,某些条件下 COD 的去除可能被非产电菌所利用。同样的,蓝藻+ 乙酸为底物的 SMFC 体系 COD 去除率最高,为 60.1%,该体系中功率密度的产生来自于 COD 的去除。蓝藻+ 葡萄糖为底物的 SMFC 体系中 COD 去除率次之,为 27.2%,可能是由于发酵型底物葡萄糖的存在, COD 的去除并非全部用于产电,尽管 COD 去除率高于单独蓝藻体系,但其功率密度却低于单独蓝藻体系,见图 5。空白体系的 COD 去除率略低于蓝藻 SMFC 体系,分别为 18.1% 和 19.6%,这与功率密度变化趋势一致。

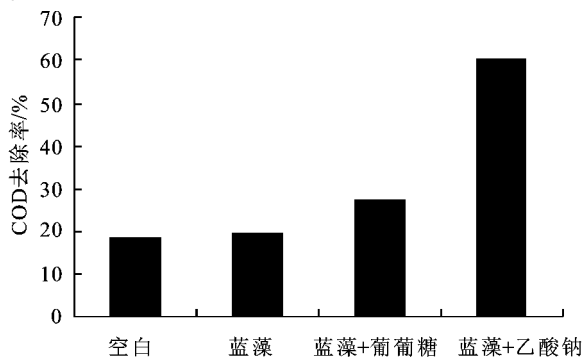


图5 底物类型对 SMFC 中 COD 去除率的影响

Fig. 5 Influence of substrate type on COD removal of SMFC

2.5 底物类型对 SMFC 中 VS 去除率的影响

从图 6 可以看出,底物类型对 VS 去除率的影响规律与 COD 完全一致,即蓝藻+ 乙酸钠体系最高,蓝藻+ 葡萄糖和蓝藻体系次之,空白体系的 VS 去除率最低,分别为 18.4%、9.85%、6.61% 和 4.9%。SMFC 体系中 VS 的主要来源是蓝藻,乙酸

钠是蓝藻去除的理想共代谢底物,葡萄糖次之。

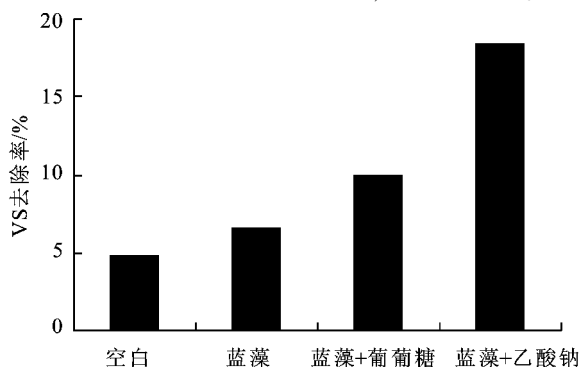


图6 底物类型对 SMFC 中 VS 去除率的影响

Fig. 6 Influence of substrate type on VS removal of SMFC

3 结 语

1) 阳极底物类型对所构建 SMFC 体系运行特性有较大影响。实验结束时,以蓝藻+ 乙酸钠为底物的体系稳定功率密度最高,单独蓝藻体系次之,蓝藻+ 葡萄糖较低,空白体系最低,分别为 15.59、12.72、10.52、8.35 mW/m^2 。乙酸钠比发酵型底物葡萄糖的产电效率高。

2) 由于发酵型底物(葡萄糖)和非发酵型底物(乙酸钠)的添加,功率密度与污染物去除率之间不一定呈正相关。污染物去除率依蓝藻+ 乙酸钠、蓝藻+ 葡萄糖、蓝藻和空白体系的顺序递减,这与底物类型对功率密度的影响略有不同。

参考文献(References):

- [1] 太湖局部水域蓝藻聚集每天打捞 1 000 吨. <http://news.tom.com>, 2007-06-21.
- [2] 李登兰. 以 *Shewanella decolorationis* S12 构建的单室微生物燃料电池产电特性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
- [3] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity from direct oxidation of glucose in mediator less microbial fuel cells[J]. *Nat Biotechnol*, 2003, 21: 1229-1232.
- [4] Pham C A, Jung S J, Phung N T, et al. A novel electrochemically active and Fe(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Aeromonas hydrophila*, isolated from a microbial fuel cell[J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2003, 223(1): 129-134.
- [5] Bond D R, Lovley D R. Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71(4): 2186-2189.
- [6] Niessen J, Schroder U, Scholz F. Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation: a bacterial fuel cell operating on starch[J]. *Electrochem Comm*, 2004(6): 955-958.
- [7] Niessen J, Schroder U, Harnisch F, et al. Gaining electricity from in situ oxidation of hydrogen produced by fermentative cellulose degradation[J]. *Let Appl Microbiol*, 2005, 41(3): 286-290.
- [8] 黄霞, 范明志, 梁鹏, 等. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 8-14. HUANG Xia, FAN Ming zhi, LIANG Peng, et al. Influence of anodic characters of microbial fuel cell on power generation performance[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(3): 8-14. (in Chinese)
- [9] 冯玉杰, 王鑫, 李贺, 等. 乙酸钠为基质的微生物燃料电池产电过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(12): 1891-

1895.

FENG Yujie, WANG Xin, LI He, et al. Research on electricity generation process in microbial fuel cell based on sodium acetate[J]. **Journal of Harbin Institute of Technology**, 2007, 39(12): 1891– 1895. (in Chinese)

[10] 曹效鑫, 梁鹏, 黄霞. “三合一”微生物燃料电池的产电特性研究[J]. **环境科学学报**, 2006, 26(8): 1252– 1257.

CAO Xiaoxin, LIANG Peng, HUANG Xia. A membrane electrode assembly typed microbial fuel cell for electricity generation[J]. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 2006, 26(8): 1252– 1257. (in Chinese)

[11] 丁艳华. 蓝藻综合利用的研究进展[J]. **江苏环境科技**, 2008, 21(1): 147– 149.

DING Yanhua. Research progress on the comprehensive use of cyanobacteria[J]. **Jiangsu Environmental Science and Technology**, 2008, 21(1): 147– 149. (in Chinese)

[12] Anders T, Finn WP, Booki M, et al. The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation[J]. **Bioresour Technol**, 2008, 67: 1186– 1191.

[13] 郭磊, 刘和, 堵国成, 等. 底物浓度对多级逆流工艺厌氧发酵城市污泥产酸的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2009, 28(4): 544– 548.

GUO Lei, LIU He, DU Guocheng, et al. Effects of substrate concentration on bioproduction of volatile fatty acids (VFAs) from sewage sludge by a novel multistage countercurrent fermentation process[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009, 28(4): 544– 548. (in Chinese)

[14] Tender L M, Reimers C E, Stecher H A, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor[J]. **Nat Biotechnol**, 2002, 20(8): 821– 825.

[15] Lowy D A, Tender L M, Zeikus J G, et al. Harvesting energy from the marine sediment water interface II kinetic activity of anode materials[J]. **Biosens and Bioelectron**, 2006, 21: 2058– 2063.

(责任编辑:李春丽)

《江南大学学报(自然科学版)》 征稿、征订启事

《江南大学学报(自然科学版)》(双月刊)是由教育部主管、江南大学(国家“211工程”重点建设高校)主办的自然科学类学术期刊。本刊主要刊载通信与控制工程、信息工程、机械工程、产品设计理论、纺织工程、应用化学、材料工程、土木工程、数理科学等学科的学术论文、研究报告,以及反映学科前沿研究动态的高质量综述。

本刊优先刊登国家自然科学基金和省部级及其以上科研项目析出论文,同时发表与企业及生产实际密切相关的应用性研究成果。热忱欢迎广大高校教学、科研人员及相关领域的专家、学者,在读硕士、博士研究生赐稿。

本刊为A4开本,128页,每册订价8.00元;全年共6期,48.00元;本刊邮发代号:28-189,全国各地邮局均可订阅,亦可向本刊编辑部直接订购。本刊可破季订阅。热忱欢迎广大读者订阅本刊。

邮编:214122

电子邮箱:xbzrkx@jiangnan.edu.cn

地址:江苏省无锡市蠡湖大道1800号

电话:0510-85913519

《江南大学学报(自然科学版)》编辑部