

外阻对污泥微生物燃料电池产电以及有机物降解的影响

陈青^{1,2}, 周顺桂², 袁勇^{2*}, 徐荣险², 胡佩¹

1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650

摘要: 重点考察了不同外阻(10、150 和 1 000 Ω)对污泥微生物燃料电池(sludge microbial fuel cell, SMFC)产电性能及有机物去除速率的影响。结果表明, 外阻对电池产电和有机物降解有显著影响, 低电阻有利于电流产生及有机物消耗。当外阻为 10 Ω 时, 输出电流最高(4.2 mA), 且污泥溶解性化学需氧量(SCOD)去除速率最快(53 $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$)。DGGE 图谱显示, 不同外阻导致阳极微生物菌落结构有明显差异; CV 扫描发现外阻对生物膜氧化还原能力有显著影响, 低电阻下运行的阳极生物膜氧化还原活性较强。本研究为理解外阻与阳极生物膜间的关系提供一条有益线索, 也为 MFC 性能提高提供一条可操作性的途径。

关键词: 外阻; 微生物燃料电池; 溶解性化学需氧量; 菌落结构; 循环伏安法

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 05-0946-05

污泥是污水处理厂的副产品, 除含有大量水分外, 还含有难以降解的有机物、重金属、盐类以及少量的病原微生物和寄生虫卵等, 成分十分复杂, 且物化性质很不稳定, 高达 30%~60%的有机物含量极易腐败产生恶臭, 如果不妥善处理, 既浪费资源, 又对环境造成二次污染^[1-2]。

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)将解决环境污染与生产新能源紧密结合起来, 是一种能够将有机物中的化学能直接转化为电能的装置^[3-5], 具有反应条件温和、环境友好、能量转化效率高、操作简单等优点, 成为近年来研究的热点^[6-9]。研究表明, 污泥中含有大量的蛋白质、碳水化合物等有机物质, 可直接用于 MFC 产电^[10-12]。但是由于电池结构^[13-16]以及操作条件^[17-23]等因素对电池的影响, 导致污泥微生物燃料电池(sludge-microbial fuel cell, SMFC)产电效率不高、有机物降解速率缓慢, 限制了其在污泥处理中的实际应用。

外接电阻被认为是影响电池性能的重要因素之一, 它控制着电子从阳极向阴极的流动, 进而影响着电池的电压、电流输出和最终的输出功率。根据电化学理论, 最佳的外阻与电池的内阻密切相关。通常情况下, 外阻与内阻相当时MFC的输出功率最大^[24]。此外, 外阻也影响着MFC阳极降解有机物的速度。通常在低的外阻下, MFC有机物降解速度较快^[15,25]。但是, 迄今未见关于外阻与MFC产电和污泥有机物降解速率相关的报道; 另外, 外阻对阳极生物膜电化学活性的影响鲜有研究。本文主要目的是研究不同外阻(10、150和1 000 Ω)对SMFC产

电特性以及有机物降解速率的影响, 同时研究阳极生物膜氧化还原活性在不同外阻条件下的变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

GORE-TEX布(浙江格尔泰斯纺织染整有限公司); 镍基导电漆(无锡曙光造漆厂); 20%铂碳催化剂(上海河森电器有限公司); 碳毡(0.5 mm厚度)(北京卡博赛科技有限公司)。16 通道电压数据采集器(AD8223, 北京瑞博华控制技术有限公司), 旋转式电阻箱(1-90000 Ω , ZX21, 上海精密仪器仪表有限公司), 万用表(9807A, 深圳胜利高电子科技有限公司), 恒温培养箱(HPG-280H, 哈尔滨东联电子技术开发有限公司)。污泥来自广州市猎德污水处理厂, 初始污泥pH 6.5~6.8, 总悬浮固体(TSS)3.91%, TCOD36 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SCOD 648 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 电池的组建与运行

电池以0.2 cm厚的PVC管(长20 cm, 直径5 cm)作为电池骨架, 在PVC管上均匀打孔(间隔1 cm), 并把管的一端密封。电池电极材料采用zhuang等^[26]所描述的布阴极和碳毡(15.0 cm \times 12.5 cm \times 0.5 cm)阳极。其中, 阴极组的制备方法为: 每一片GORE-TEX布上(15.0 cm \times 12.5 cm \times 0.5 cm)涂抹0.7 g的Ni导电漆, 自然风干形成导电层。Pt/C催化剂(铂载量0.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)与Nafion混合, 均匀涂抹于具有导电层的GORE-TEX上, 自然风干。将制得的阴极组包裹在PVC管上(Pt/C催化剂一面朝向PVC管), 然后将碳毡阳极包裹在布阴极组上。最后, 将制做好的电极插入含有污泥的塑料圆筒中(有效容积260

基金项目: 国家农业科技成果转化资金项目(2010GB2E000347); 广东省-中科院全面战略合作项目(2009B09130022); 广东省科技成果转化项目(2010B060600010)

作者简介: 陈青(1984年生), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 有机废弃物资源化。E-mail: chenqing840515@yahoo.com.cn

*通信联系人; E-mail: yuanyong@soil.gd.cn

收稿日期: 2011-05-04

mL), 形成单室空气型MFC。组建4个相同的电池, 分别接10、150、1 000 Ω 外阻, 一个电池开路。四个电池在相同条件下运行。

1.3 分析及计算方法

污泥总悬浮固体(TSS)在105 $^{\circ}\text{C}$ (4 h)条件下采用标准方法进行测定;总化学需氧量(TCOD)及溶解性化学需氧量(SCOD)采用COD消解仪(DRB200, HACH, USA)及分光光度计(DR2700, HACH, USA)测定;有机酸采用离子色谱法(ICS-90, DIONEX, USA)测定。循环伏安法(Cvs)采用CHI660D电化学工作站(上海辰华仪器公司)测定。其中, MFC的阳极作为工作电极, 阴极为辅助电极, Ag/AgCl作为参比电极。电位扫描从-0.8 V到+0.8 V(V vs. Ag/AgCl), 扫速为1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。阳极微生物菌落变化采用PCR-DGGE方法进行分析。实验过程中, 产生的电压通过16通道电压数据采集器每隔2 min进行采集, 并记录在计算机上。极化曲线测定及其电池内阻计算方法如^[27]所述。

2 结果与讨论

2.1 外阻对电池产电性能的影响

图1为电流随时间的动态变化曲线。3个电池连接不同外阻(10、150、1 000 Ω)运行1 d, 电流达到最高值后缓慢下降直至稳定。从图中可以看出, 外阻越小, 产生的电流越大, 外阻为10 Ω 时电流最高, 达到4.2 mA, 远远高于电池连接150、1 000 Ω 外阻时所获得的电流(分别为1.6、0.56 mA)。此结果与Jang等^[15]和Logan^[28]等的研究结果相一致。这是由于外阻主要与外电路的电子传递相关联, 连接较小的外阻可以降低胞外电子传递阻力, 增加电子传递速率, 由此电流变大, 电压变小;较大电阻的应用则改变了电子的传递分配比, 大部分电子消耗在外电路的输送过程中^[29]。

电池成功启动, 输出电压达到稳定的最大值时, 使用旋转式电阻箱改变外电阻大小(由50 Ω 到10 000

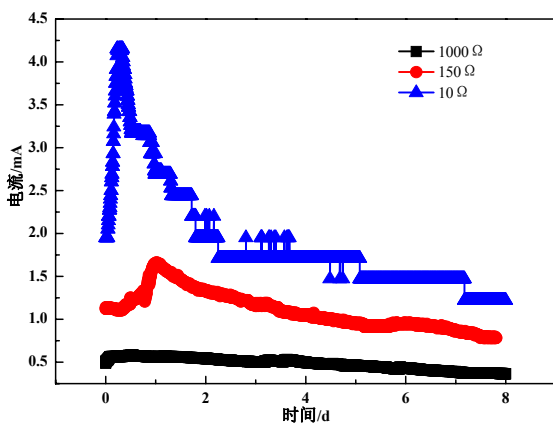


图1 输出电流随时间变化图

Fig.1 The change of output current versus time

Ω)得到对应的输出电压, 描绘电池极化曲线(图2)。由图2a可知, 外阻为10、1 000 Ω 时的最大功率密度分别为40.4、35.5 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 而外阻为150 Ω 时, 得到最大功率密度50.3 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 与其它两种情况相比, 分别提高了24.5%、41.7%。通过极化曲线的线性拟合得到3个电池(10、150、1 000 Ω)内阻分别为115、112、129 Ω 。内阻相差无几, 这主要是因为电池的构型、使用材料及运行条件均相同。值得注意的是, 长时间运行的电池在连接的外阻与内阻相当时SMFC的产电性能最佳。

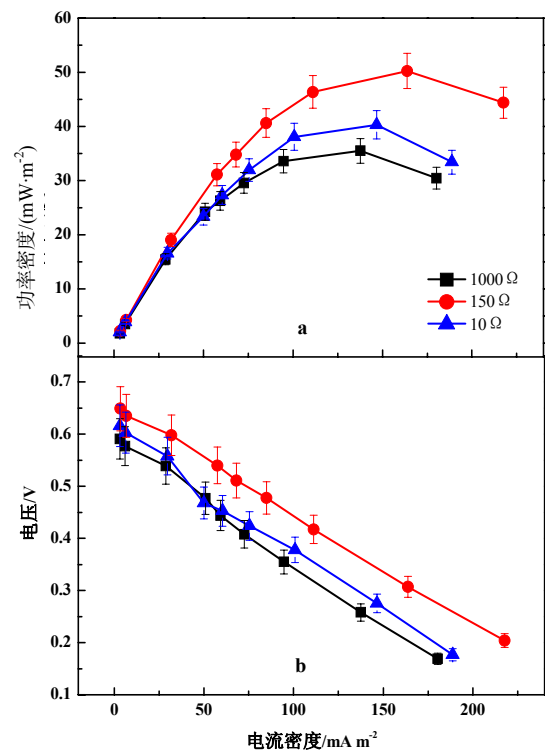


图2 不同外阻的电池极化曲线图

Fig.2 The power density curve with different external resistance

2.2 外阻对有机物降解影响

电池运行期间, 每隔2 d进行一次SCOD(初始质量浓度 $648 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)测定。经过8 d的产电降解, 开路及外阻为1 000、150 Ω 条件下, SCOD质量浓度(图3a)分别由 $648 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到471、389及 $294 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除速率(图3b)分别为22.1、32.4和 $44.3 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。而外阻为10 Ω 时, SCOD质量浓度下降到 $224 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除速率 $53 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$, 降解速度明显快于其它3种情况, 高电流产生同时伴随着有机物的快速消耗。由此可见, 电阻越低, 有机物的降解速度越快。这是由于在低电阻的情况下, 电子更容易从阳极到达阴极, 大量电子需要通过加速消耗有机物产生。

在MFC中, 产电活性菌首先利用容易降解的有机物进行产电。通过检测SMFC产电过程中容易降

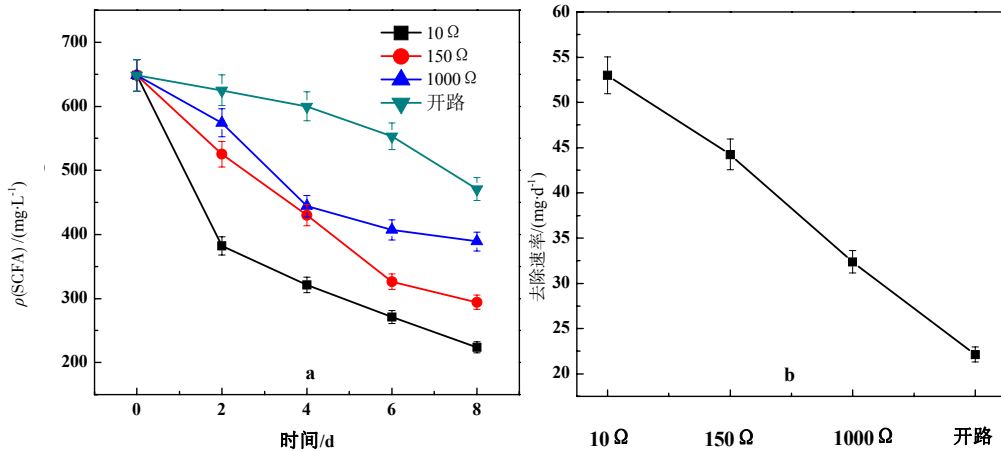


图3 SCOD质量浓度变化及降解速率图

Fig.3 The change of SCOD concentration and degradation rate

解的有机物的变化发现SCFA质量浓度的变化趋势与SCOD类似,说明电池运行期间SCOD的变化与来自电池中微生物对SCFA的有效降解有关(图4a)。在该实验中, SCFA的初始质量浓度(571 mg·L⁻¹)占据SCOD质量浓度的88%, 说明SCFA(short-chain fatty acids, SCFA)是SCOD中的主要成分, 可能来源于非产电菌的降解。电池运行8 d(图4a), 外阻10 Ω的电池, SCFA质量浓度由571 mg·L⁻¹下降到180 mg·L⁻¹, 去除速率48.8 mg·d⁻¹, 与其他情况相比(开路38.8 mg·d⁻¹、1000 Ω 41.4 mg·d⁻¹、150 Ω 45.9 mg·d⁻¹), 可见电阻越小SCFA去除速率越大(图4b)。经离子色谱检测发现, SCFA主要成分为乙酸, 其次为丙酸。

2.3 外阻对微生物群落的影响

电池在固定的不同外阻条件下连续产电1个月, 对富集于MFC阳极电极的生物群落16S rDNA基因片段采用DGGE方法进行分析, 如图5所示。DGGE图谱中条带的数量可以反映样品中菌落的多样性, 该实验仅仅考虑了条带的存在, 没有考虑不同条带

的菌落密度。图5可以看出, 4个样品的相似度很高, 可能是由于电池运行时间较短所造成。但是, 1号和2号条带仅10Ω电阻可见, 3号、4号和5号条带也没有明显的相似性, 说明样品间生物种群结构存在一定的差异性。由于除电阻外其他条件均相同, 说明微生物菌落间的差异主要是由外阻不同而引起的。造成这种情况的原因, 可能是由于外阻对电池阳极电势的作用。阳极电势是电极负荷的一种测量方法, 是确定电子从微生物传递到电路的一个重要因素, 能够影响阳极细菌的呼吸生长活性。高的阳极电势可以促进微生物的生长, 提高微生物生长密度; 相反, 低的阳极电势导致微生物密度降低^[30]。

2.4 阳极生物膜的电化行为

循环伏安法常用来表征微生物燃料电池阳极生物膜的氧化还原活性。Liu^[31]等通过CV方法证明产电的主要途径是通过电极上附着的微生物直接将电子转移到电极而非由微生物产生的介质传递。Rabaey等^[32]利用CV研究了阳极微生物对于生物膜或胞外电子穿梭体的自我调节能力。由图6可以看

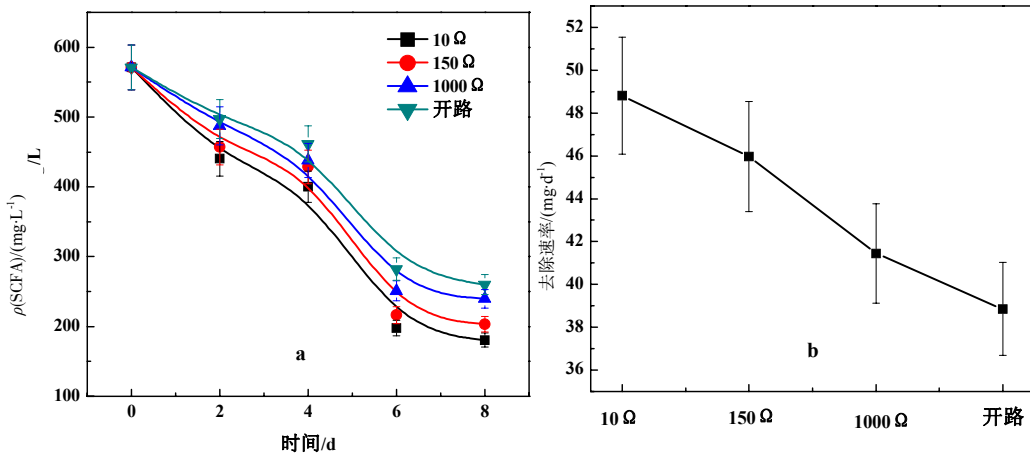


图4 SCFA质量浓度变化及降解速率图

Fig.4 The change of SCFA concentration and degradation rate

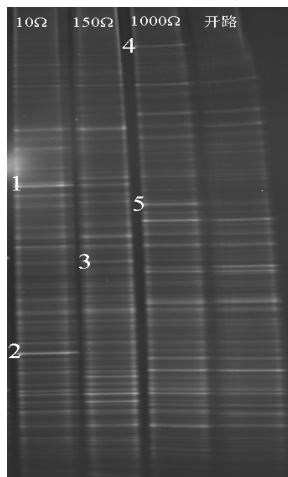


图5 不同外阻的MFC阳极微生物菌落DGGE图

Fig.5 Analysis using the DGGE of the anode bacterial communities in MFC with different resistance

到, $10\ \Omega$ 的外阻形成的生物膜产生的氧化峰电流最高, 说明该生物膜的催化活性最强。阳极液相同, 用新的碳毡作为工作电极进行循环伏安法扫描, 没有观察到明显的氧化还原峰, 证明在阳极形成的生物膜上产电活性菌具有氧化还原能力, 且电阻越低氧化有机物的能力越强。

3 结论

(1) 以污泥为底物的微生物燃料电池, 连接不同的外阻(10 、 150 、 $1\ 000\ \Omega$), 当外阻越小时, 产生的电流越大, $10\ \Omega$ 的外阻产生最大电流 $4.2\ \text{mA}$;

(2) 外阻大小能够显著影响有机物的降解速率, 电阻越低有机物降解速率越快: $10\ \Omega$ 的外阻 SCOD 的降解速率是开路情况下的 1.4 倍;

(3) 阳极微生物群落的 16S rRNA 基因片段的 DGGE 图谱显示, 外阻能够影响阳极电势从而影响微生物的生长, 导致了微生物菌落的明显差异;

(4) 用循环伏安法对电池的阳极生物膜进行电化学表征, 结果显示, 外阻对生物膜氧化还原能力有一定影响, 外阻为 $10\ \Omega$ 的电池阳极生物膜催化能力最强。

参考文献:

- [1] 李亚东, 李海波, 梁浩. 城市生活污水处理中剩余污泥处理技术探讨[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 95-96.
LI Yadong, LI Haibo, LIANG Hao. Study on Disposal Technology of Residual Sludge in Municipal Wastewater Treatment[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 28(4): 95-96.
- [2] 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): 1227-1231.
JIA Bin, LIU Zhihua, LI Xiaoming, et al. Electricity Production from Surplus Sludge Using Microbial Fuel Cells[J]. Environmental Science, 2009, 30(4): 1227-1231.
- [3] CATAL T, XU S, LI K, et al. Electricity generation from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2008, 24(4): 855-860.
- [4] 卢娜, 周顺桂, 倪晋仁, 等. 利用玉米浸泡液产电的微生物燃料电池研究[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 563-567.
LU Na, ZHOU Shungui, ZHANG Jintao, et al. Electricity Generation from Corn Steepwater Using Microbial Fuel Cell Technology [J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 563-567.
- [5] CHAE K J, CHOI M J, LEE J W, et al. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity and bacterial viability in microbial fuel cells[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(14): 3518-3525.
- [6] LIU H, RAMNARAYANAN R, LOGAN B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(7): 2281-2285.
- [7] CATAL T, LI K, BERMEK H, et al. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells [J]. Journal of

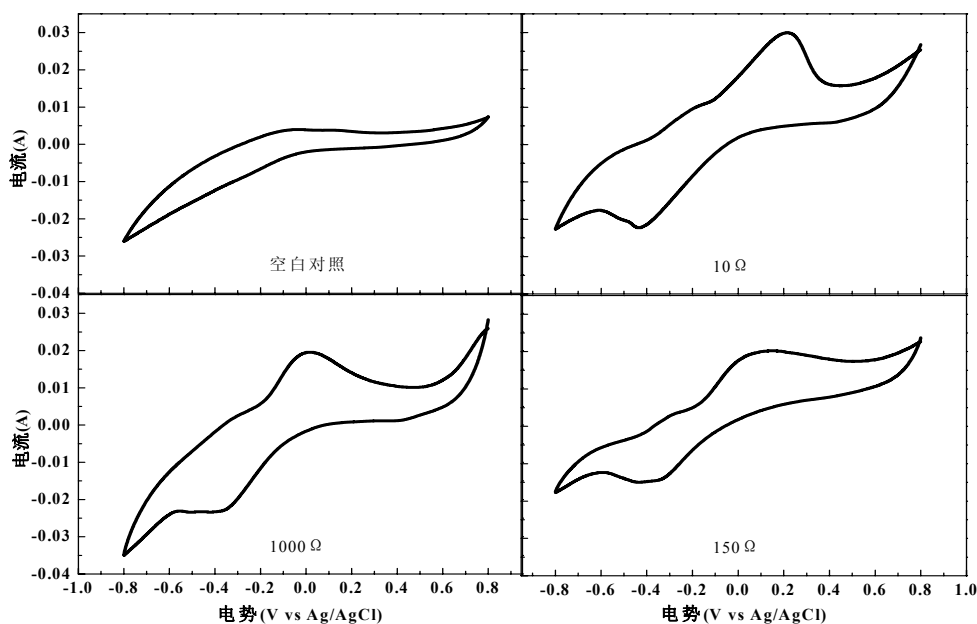


图6 阳极生物膜电化学行为

Fig.6 The electrochemical behavior of anodic biofilm

- Power Sources, 2008, 175(1): 196-200.
- [8] RITTMANN B E. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 100(2): 203-212.
- [9] RABAEY K, VERSTRAETE W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation[J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(6): 291-298.
- [10] DENTEL S K, STROGEN B, CHIU P. Direct generation of electricity from sludges and other liquid wastes[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(9): 161-168.
- [11] JIANG J Q, ZHAO Q L, ZHANG J N, et al. Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5808-5812.
- [12] JIA B, LIU Z H, LI X M, et al. Electricity production from surplus sludge using microbial fuel cells [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(4): 1227-1231.
- [13] FENG Y, LEE H, WANG X, et al. Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air-cathode microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(2): 632-638.
- [14] RABAEY K, CLAUWAERT P, AELTERMAN P, et al. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(20): 8077-8082.
- [15] JANG J K, PHAM T H, CHANG I S, et al. Construction and operation of a novel mediator and membrane-less microbial fuel cell [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(5): 1007-1012.
- [16] 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]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(14): 4040-4046.
- [17] MOON H, CHANG I S, KIM B H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(4): 621-627.
- [18] LOGAN B E, CHENG S, WATSON V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3341-3346.
- [19] PARK D H, ZEIKUS J G. Improved fuel cell and electrode design for production electricity from microbial degradation [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 81(3): 348-355.
- [20] HE Z, HUANG Y, MANOHAR A K, et al. Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell [J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 74: 78-82.
- [21] MIN B, ROMAN O B, ANGEL I KI I. Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance [J]. *Biotechnology Letters*, 2008, 30 (7): 1213-1218.
- [22] RAGHAVULUSV V, MOHAN S V, GOUD R K, et al. Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 371-375.
- [23] JADHAV G S, GHANGREKAR M M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 717-723.
- [24] National Energy Technology Laboratory U.S. Department of Energy. *Fuel Cell Handbook* [M]. University Press of the Pacific, 2005.
- [25] SONG T S, YAN Z S, ZHAO Z W, et al. Removal of organic matter in freshwater sediment by microbial fuel cells at various external resistances [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(11): 1489-1493.
- [26] ZHUANG L, ZHOU S G, WANG Y Q, et al. Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(12): 3652-3656.
- [27] 郑宇, 李天宏, 周顺桂, 等. pH 值对猪粪废水微生物燃料电池产电性能的影响[J]. *应用基础与应用科学学报*, 2010, 18(Z1): 1-9.
- ZHENG Yu, LI Tianhong, ZHOU Shungui, et al. Effects of Anodic pH on Performance of Microbial Fuel Cell Using Swine Wastewater [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2010, 18(Z1): 1-9.
- [28] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [29] 方丽, 刘志华, 李小明, 等. 微波预处理污泥上清液为燃料的微生物燃料电池产电特性研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(10): 2518-2524.
- FANG Li, LIU Zhihua, LI Xiaoming, et al. Electricity Generation by the Microbial Fuel Cells Using the Supernatant Fluid of Microwave Pretreated Sludge as Fuel[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10): 2518-2524.
- [30] AELTERMAN P, FREGUIA S, KELLER J, et al. The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 78(3): 409-418.
- [31] LIU H, CHENG S A, LOGAN B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(2): 658-662.
- [32] RABAEY K, BOON N, SICILIANO S D, et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer[J]. *Environmental Microbiology*, 2004, 70(9): 5373-5382.

The effect of different external resistance on electricity generation and organic matter degradation in a sludge microbial fuel cell

CHEN Qing^{1,2}, ZHOU Shungui², YUAN Yong^{2*}, XU Rongxian², HU Pei¹

1. Science College of Chemistry and Materials, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China;

2. Guangdong Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: This paper studied the effect of different external resistances (10 Ω , 150 Ω and 1 000 Ω) on electricity generation and organic matter degradation in a sludge microbial fuel cell (SMFC). The result showed that the highest current of 4.2 mA and organic degradation rate of 53 mg·d⁻¹ was achieved from the SMFC working at the smallest resistance, while the highest power density of 50.3 mW/m² was obtained at 150 Ω when it was close to the internal resistance. Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) assay indicated that the anodic bacterial communities differed from each other under various external loading conditions. Cyclic voltammeteries (CVs) displayed that the external resistance had a certain influence on the redox activity of the anodic biofilms in which the most electrochemical activity biofilm was formed at 10 Ω among others. The results provided us very important clues to understand the relationship between the external resistances and the anodic biofilms, and also suggested a potential approach to improve the performance of the MFCs.

Key words: external resistance; microbial fuel cell; soluble chemical oxygen demand; bacterial communities; cyclic voltammeteries