低强度超声波改善微生物燃料电池产电效能

姚 璐 李正龙 刘 红

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083) (北京航空航天大学 生物工程系, 北京 100083)

摘 要: 微生物燃料电池(MFCs,Microbial Fuel Cells)可在处理有机废水的同时获得电能,但生物体系缓慢的电子传递速率是其发展的瓶颈. 为了寻求提高 MFCs 工作效率的途径,建立了 2 个有效容积为 1.5 L,电极面积 160 cm^2 的单室 MFCs,设置为超声波强化反应器和对照反应器,进行对比试验. 结果表明,采用强度为 0.2 W/cm^2、频率33 kHz、超声间隔为 83 h 的超声波对反应器辐照 10 min,在反应后期(运行 2 880 h 后)MFCs 与对照反应器相比最大功率密度提高了 6%,一个运行周期产生的总电量增加了 46.5%;设置超声的反应器库仑效率(CE,Coulombic Efficiency)比对照反应器提高了 25.7%. 超声波强化反应器中水的 pH 值最小值比对照 pH 值最小值低 0.2,超声波辐照的反应器氧化还原电位(ORP,Oxidation Reduction Potential) 最小值低于对照反应器 ORP 最小值 34.8 mV. 2 个反应器 3 000 min 对化学需氧量(COD,Chemical Oxygen Demand)的净化效率都达到 72.9%,超声波对 COD 去除贡献不明显,并从低强度超声波对微生物作用的过程方面分析了上述现象.

关 键 词: 微生物燃料电池; 超声波; 葡萄糖; 功率密度

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)12-1472-05

Improve electricity generation of microbial fuel cells by low intensity ultrasound

Yao Lu Li Zhenglong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Liu Hong

(Dept. of Biological Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: It is possible to produce electricity in microbial fuel cells(MFCs) while accomplishing biological wastewater treatment, but slow electron transference limits the development of MFCs. To improve the electricity generation, two similar single chambered MFCs were built, which had the available volume 1.5 L, and each electrode area was 160 cm^2. One was irradiated by ultrasound, the other used as control. The MFCs was induced by ultrasound at 33 kHz in 10 min with the ultrasound intensities of 0.2W/cm^2 every 83 hours. The result shows that in the end of the reaction(about 2880 h), the maximum power density of the ultrasound treatment reactor increases by 6% comparing with that of the control, and the total coulomb increases by 46.5% in one reaction cycle. The ultrasound treatment reactor's Coulombic efficiency(CE) is 25.7% higher than that of the control. Moreover, in the MFCs with ultrasound, the lowest pH of wastewater is lower than that in the control, and the lowest oxidation reduction potential(ORP) of reactor is lower by 34.8 mV. In 3000 min the two reactors' removal rate of chemical oxygen demand(COD) all reaches to 72.9%. The ultrasound irradiation doesn't increase the removal rate of COD obviously. The explanation of these differences was given according to the influence of low intensity ultrasound to the microorganisms.

Key words: microbial fuel cells(MFCs); ultrasonic; glucose; power generation

收稿日期: 2006-05-15

基金项目: 国家科技攻关计划资助项目(2005DFBA0005)

作者简介: 姚 璐(1982-),女,浙江宁波人,硕士生,Lh64@buaa.edu.cn.

微生物燃料电池(MFCs,Microbial Fuel Cells)可用来处理宇宙飞船上的生物排泄物,同时产生的电能可为额定电压较低的仪器供电. 在宇航条件下,每人每天如果排出 22 g 尿素,就能够获得 47 W 的电能,电能虽然不高,但足以为宇宙飞船上额定电压较低的小型仪器供电[1]. MFCs 在特殊微生物的帮助下,利用酶或者微生物作为催化剂,将化学能转化为电能. 在解决环境问题的同时,获得高质量的能源[2]. 但是,生物体系缓慢的电子传递速率使得 MFCs 的产电效率较低,成为 MFCs 发展的瓶颈[3]. 低强度超声波可通过强化微生物活性来提高污水、污泥的生物处理效率[4-7],但是利用其促进 MFCs 效能的研究未见报道.

本文通过试验,研究了低强度超声波对 MFCs 的产电效率、最大功率密度、库仑效率和污水化学需氧量(COD,Chemical Oxygen Demand)去除率的影响,并依据超声波对微生物作用的机理进行了解释.

1　试验材料与方法

1.1　污泥与人工配水

污泥:取自高碑店污水处理厂厌氧消化池,污泥浓度(MLVSS)为 5 g/L,pH 值约为 7,每个反应器中加入300 mL.

人工配水:分别取矿物质溶液和维他命溶液各 12.5 mL,加入盐溶液中,继续加水到985 mL,加入磷酸盐调整 pH 值为 7.0. 盐溶液、矿物质溶液、维他命溶液采用文献[8]配方.

1.2　MFCs 的构造和工作条件

采用 2 个单极室 MFCs,一个设置超声波发生器进行辐照处理,另一个为对照.

2 个反应器的构造和运行参数相同(表 1),设置超声波反应器如图 1 所示,超声波辐照参数见表 2.

表 1　MFCs 构造和运行参数

参　数	数　值
外形尺寸/cm	25.5×11.4×24.7
有效容积/mL	1515
有效电极面积/cm^2	160
电极材料	40% 碳载铂电极
质子交换膜材料	Nafion 膜
质子交换膜面积/cm^2	160
反应温度/℃	30
污泥浓度(MLVSS)/($g \cdot L^{-1}$)	5
换水制度	产电稳定后,间歇进水,每隔 83 h 用人工配水更换反应器中 1/3 的上清液

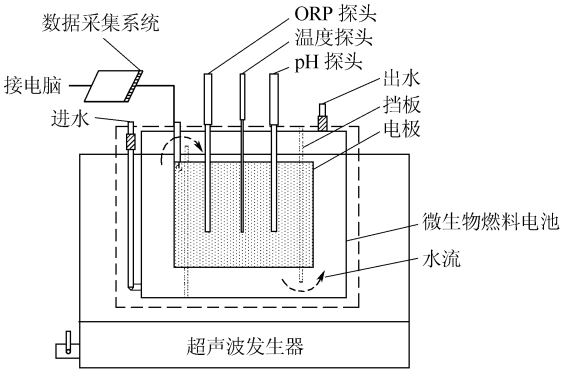


图 1　超声波强化 MFCs 反应器示意图

表 2　超声波辐照参数

频率/kHz	超声波强度/($W \cdot cm^{-2}$)	辐照时间/min	辐照间隔/h
33	0.2	10	83

1.3　分析测试方法和计算方法

COD 测试采用美国 HACH 测定仪,150℃ 消解 2 h 后用硫酸亚铁铵滴定;MLVSS 按照标准方法测试[9]. 根据电池功率密度随外接电阻变化特性(见图 2),选择最佳外接电阻 $R = 100\ \Omega$. 使用万用表测定电阻两端电压,并使用数据采集系统(PMD-1608FS)将其储存.

功率密度 $P = \frac{UI}{A}$. 其中,U 为电压,V;I 为电流,A;A 为 MFCs 阳极的面积,m^2. 产电能力 $W = \int_0^t P \cdot A\mathrm{d}t$,其中 t 为时间,h,本文一周期为 83 h. 库仑效率[10-11] $\eta_{CE} = C_{EX}/C_{TH} \times 100\%$. 其中 C_{EX} 为给定时间间隔内通过电阻的总电量,$C_{EX} = \int_0^{t_i} \frac{U_i}{R}\mathrm{d}t$;$C_{TH}$ 为去除 COD 理论产电量,$C_{TH} = FbMv$. F 为法拉第常数,96 485 C/mol;b 为单位 COD 理论产生电子数,按每摩尔 COD(葡萄糖)产生 4 mol 电子计算;M 为污水中 COD 去除量,mol;v 为进水量,L;R 为外接电阻,Ω.

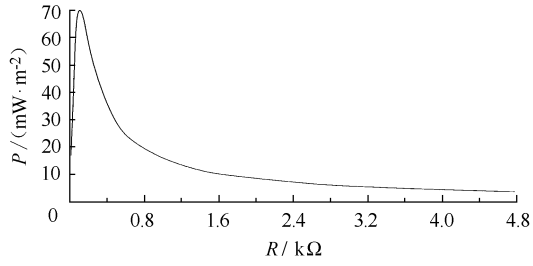


图 2　电池功率密度随外接电阻变化曲线

2　结果及讨论

2.1　低强度超声波辐射对 MFCs 的作用

试验采用间歇式进水,图 3 为超声波强化整

个过程各个产电周期的电压曲线,图 4 为试验初期(反应器运行稳定后 114 h 内)、中期(114 h ~ 1 968 h)和后期(1 968 h ~ 2 880 h 后)选取有代表性的 3 组反应周期(进水周期)的产电特性与对照比较.

图 3 和图 4 可见,超声波强化初期,两反应器产电没有明显差异. 设置超声的反应器最大电压为510. 9 mV,最大功率密度为 163. 1 mW/m^2;对照最大电压为 547. 2 mV,最大功率密度为 187. 1 mW/m^2.

超声波强化中期,两反应器的产电性能出现较明显差异,设置超声的反应器最大电压为 563. 2 mV,最大功率密度为 198. 7 mW/m^2;对照最大电压为 544. 9 mV,最大功率密度为 185. 6 mW/m^2. 由于功率密度随 COD 的增加而增加,试验使用的 COD 为 500 ~ 800 mg/L,相对 Min[10] 研究中利用6 000 ~ 8 000 mg/L 的 COD 产生的最大功率密度可达到 225 mW/m^2 较低,而功率密度差异不大,所以反应器产电能力较高. 同时两反应器的能量利用率也出现了一定差异,设置超声反应器的库仑效率为 56. 6%,比对照提高 5. 8%.

超声波强化后期,设置超声的反应器产电效能显著高于对照,最大电压为 545. 0 mV,最大功率密度为 185. 6 mW/m^2,而对照的最大电压为 529. 3 mV,最大功率密度为 175. 1 mW/m^2. 设置超声的反应器产能与对照相比提高了 46. 5%,设置超声的反应器 η_{CE} 提高到 72. 3%,比对照提高 25. 57%. Min[10] 的实验中 η_{CE} 达到 10% ~ 30%,在 Ieropoulos[11] 的实验中比较 3 种 MFCs 反应器,η_{CE} 为 38. 1%,45. 7%,87. 4%,以乙酸为底物的 MFCs 的 η_{CE} 可达到 63% ~ 78%[12],因此试验得到的 η_{CE} 相对达到了较高值.

不同运行阶段低强度超声波强化 MFCs 的效果见表 3. 可见低强度超声波辐照对 MFCs 产电能力有改善作用,而且长时间运行后此作用更显著.

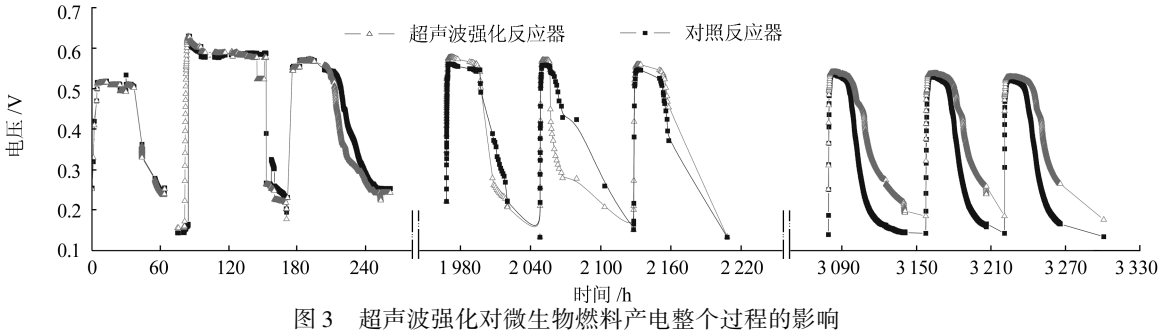
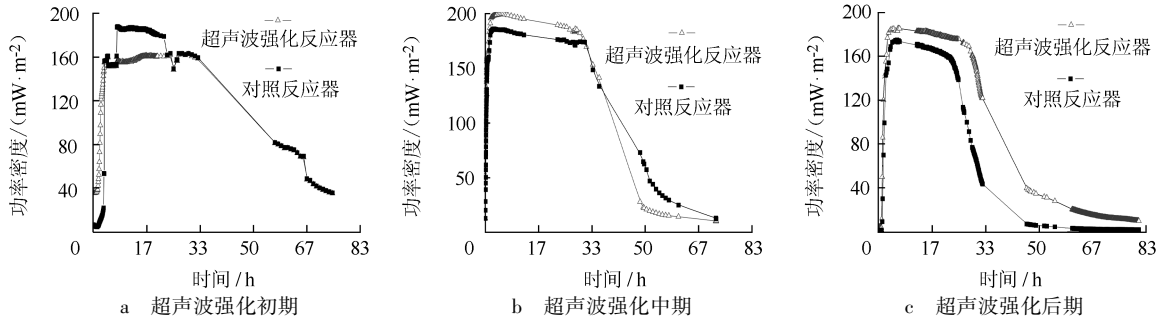


图 3 超声波强化对微生物燃料产电整个过程的影响



a 超声波强化初期 b 超声波强化中期 c 超声波强化后期

图 4 超声波强化对微生物燃料产电特性的影响

表 3 低强度超声波强化 MFCs 的效果

反应时期	反应器	电压最大值/V	功率密度最大值/(mW·m^{-2})	一周期产能/10^{-2}(W·h)	库仑效率/%	与对照相比产能提高百分比/%	与对照相比库仑效率提高百分比/%
初期	超声波强化	510. 9	163. 1	70. 6	48. 0	-2. 4	0
	对照	547. 2	187. 1	72. 3	48. 0		
中期	超声波强化	563. 2	198. 7	65. 7	56. 6	2. 1	5. 8
	对照	544. 9	185. 6	64. 4	53. 5		
后期	超声波强化	545. 0	185. 6	58. 2	72. 3	46. 5	25. 5
	对照	529. 3	175. 1	39. 7	57. 6		

按照 Marcus 和 Sotin 理论,电子传递速率是由电势差、重组能和电子供体与受体之间的距离决定的[7],决定生物燃料电池输出功率密度的主要因素是相关的电子传递过程,因此生物体系缓慢的电子传递速率是生物燃料电池发展的瓶颈[13],酶分子蛋白质的外壳也会对从活性中心到电极的直接电子传递产生屏蔽作用[14]. 而低强度超声波可以有效提高酶的活性,促进细胞的生长与生物合成,以及改变细胞膜和细胞壁的结构[15],可提高细胞膜通透性[16]. 短时间低强超声波的机械应力可以在细胞表面瞬间造成细小损伤,该损伤伤口很小,容易被自身修复,在其修复过程中,酶的分泌增多,细胞繁殖加快,新陈代谢活性增强[17]. 因为改变了污水中微生物细胞活性和改善了细胞膜的通透性,使得电子能够更容易地穿透酶分子蛋白质的外壳到达电池阳极,所以本文采用的低强度超声波(0.2 W/cm^2)对 MFCs 具有增强产电能力的效果. 试验结果表明,低强度超声波对 MFCs 的强化是一个持续的、长期的过程,长期的低强度超声波间歇作用促使反应器中的微生物产生了一定程度的驯化和进化,使得微生物更适应在处理污水中有机物的同时产电.

2.2　反应后期超声波强化对反应器的影响

2.2.1　低强度超声波对 pH 值的影响

MFCs 是利用微生物在厌氧环境下降解有机污染物时产生电子转移的产电装置. 有机物的厌氧消化过程有电子和质子的转移,电子(质子)经过传递体系后需要最终电子受体(最终受氢体)来接受. 在厌氧消化过程中,有机物仅发生部分氧化,其产物是低分子有机物. 在此过程中 pH 值和氧化还原电位(ORP)是 2 个非常关键的因素[18].

对比反应后期较有代表性的一个反应周期两反应器 pH 值的变化如图 5 所示.

图 5 显示设置超声的反应器 pH 值(最小为 6.1)要明显低于对照(最小为 6.3),这说明经低强度超声波强化后的反应器中有机物释放质子和电子的速度加快,因此表现为更低的 pH 值.

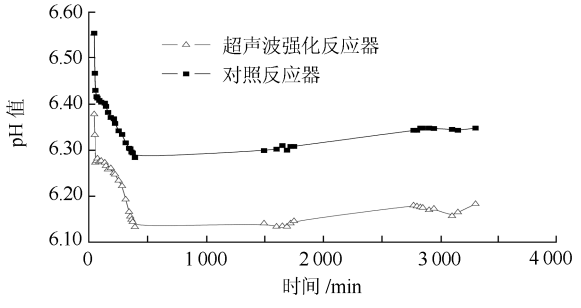


图 5　超声波强化对 MFCs 中 pH 值的影响

2.2.2　低强度超声波对 COD 的影响

对比反应后期较有代表性的一个反应周期两反应器 COD(Cr 浓度)值的变化如图 6 所示.

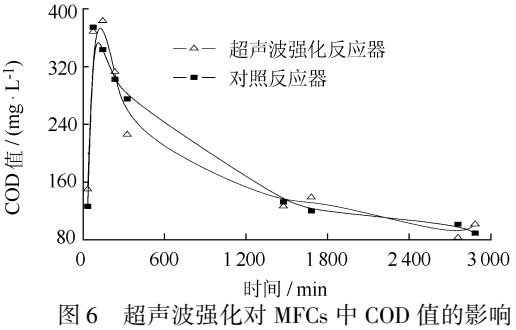


图 6　超声波强化对 MFCs 中 COD 值的影响

图 6 可见两反应器 3 000 min 对 COD 的净化效率达到 72.9%,说明 MFCs 可以在处理污水的同时产生电能. 但是两反应器对 COD 的去除效果并没有显著的差异,产生这种现象的原因是 MFCs 的工作在厌氧消化过程的产氢产酸阶段,强化的结果使反应体系中的游离质子浓度增加,从而 pH 值降低,但 COD 去除效率变化并不显著. 由于刘红研究利用低强度超声波提高厌氧活性污泥结果显示超声波对 COD 去除率有明显贡献[7],而本试验得到不同的结果,分析可能由于超声作用主要提高了 MFCs 的电子转移速率,表现为电池产电能力的增加,因此对 COD 去除率贡献不明显.

2.2.3　低强度超声波对 ORP 的影响

对比反应后期较有代表性的一个反应周期两反应器 ORP 值的变化如图 7 所示.

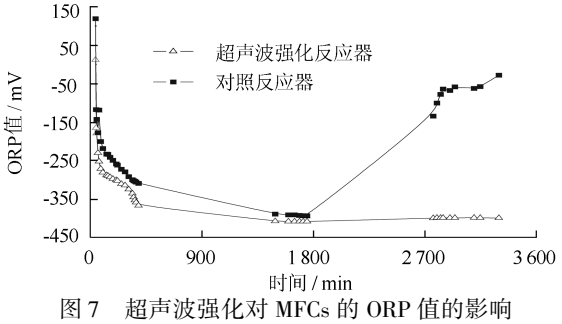


图 7　超声波强化对 MFCs 的 ORP 值的影响

图 7 中设置超声的反应器最小 ORP 值(-420.2 mV)要明显低于对照反应器(-385.4 mV). 厌氧微生物的生存要求较低的 ORP 值环境的原因是它们的一些脱氢酶系包括辅酶 I、铁氧还蛋白和黄素蛋白等要求低的 ORP 值环境才能保持活性. 周洪波等人[19]的研究发现,氧化还原电位对发酵产物有强烈影响. 在 pH 值为 6,ORP 值为-550 ~ -300 mV 时,乙酸和乳酸是主要产物,丁酸浓度随 ORP 值的升高而降低,而丙酸和甲酸浓度随 ORP 值升高而增加. 说明

MFCs的电子传递主要集中于厌氧消化过程的产氢产酸阶段,而超声波强化使产氢产酸反应速度提高,因此表现为更低的pH值和ORP值.图中对照反应器的ORP值在反应末期相对超声强化有明显上升,推测由于超声波改善了厌氧污泥活性,提高了污泥厌氧程度,所以保持ORP值较低的时间较长.

3 结 论

1) 长期的间歇低强度超声波辐照对提高MFCs的产电能力有明显的效果,在反应后期最大功率密度达到185.6 mW/m^2,比对照反应器提高了6%,一个进水周期的总产电量提高46.5%;

2) 低强度超声波辐照降低了MFCs中的pH值和ORP值,但是对COD的去除率影响不显著;

3) MFCs在产电能的同时可以对污水进行有效净化,COD去除率可达到72.9%,显示了MFCs巨大的应用潜力.

参考文献 (References)

[1] 成都市科学技术学会科普知识大全.微生物燃料电池[EB/0L]. http://www.cdkjx.com/web4/extensive/shownews.asp?newsid=730

[2] Liu Hong, Ramnarayanan R, Logan B. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2281-2285

[3] Willner I, Katz E. Integration of layered redox proteins and conductive supports for bioelectronic applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 1180-1184

[4] Wood B E, Aldrich H C, Ingram L O. Ultrasound stimulates ethanol production during the simultaneous scarification and fermentation of mixed waste office paper[J]. Biotechnol Prog, 1997, 13: 232-237

[5] Schlafer O, Onyeche T, Bormann H, et al. Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation[J]. Ultrasonics, 2002, 40(1-8): 25-29

[6] 刘红,何韵华,张山立,等. 微污染水源水处理中超声波强化生物降解有机污染物研究[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 57-60
Liu Hong, He Yunhua, Zhang Shanli, et al. Organic pollutants biodegradation in micro-polluted water enhanced by ultrasonic[J]. Environmental Science, 2004, 25(3): 57-60 (in Chinese)

[7] 刘红,闫怡新,王文燕,等. 低强度超声波改善污泥活性[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 124-128
Liu Hong, Yan Yixin, Wang Wenyan, et al. Improvement of the activity of activated sludge by low intensity ultrasound[J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 124-128 (in Chinese)

[8] 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: 4040-4046

[9] 高廷耀,顾国维. 水污染控制工程(下册)[M]. 北京:高等教育出版社, 1999: 177-187
Gao Tingyao, Gu Guowei. Water pollution control engineering (second volume)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 177-187 (in Chinese)

[10] Min B, Kim J R, Logan B E. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. Water Research, 2005, 39: 4961-4968

[11] Ieropoulos I A, Greenmana J, Melhuish C, et al. Comparative study of three types of microbial fuel cell[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2005, 37: 238-245

[12] Oh S E, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4900-4904

[13] Liu H, Cheng S, Logan B E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(14): 5488-5493

[14] Marcus R A, Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology[J]. Biochim Biophys Acta, 1985, 811(3): 265-322

[15] Pitt W G, Ross S A. Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth[J]. Biotechnol Prog, 2003, 19(3): 1038-1044

[16] 时兰春,王伯初,杨艳红,等. 低强度超声波在生物技术中应用的研究进展[J]. 重庆大学学报, 2005, 25(10): 139-142
Shi Lanchun, Wang Bochu, Yang Yanhong, et al. Application of low intensity ultrasound to biotechnology[J]. Journal of Chongqing University, 2005, 25(10): 139-142 (in Chinese)

[17] 戴传云,王伯初. 低功率超声波对微生物发酵的影响[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(2): 15-17
Dai Chuanyun, Wang Bochu. Effect of low energy ultrasonic on the microorganism fermentation[J]. Journal of Chongqing University, 2003, 26(2): 15-17 (in Chinese)

[18] 李刚,杨立中,欧阳峰. 厌氧消化过程控制因素及pH和Eh的影响分析[J]. 西南交通大学学报, 2001, 10(5): 2258-2272
Li Gang, Yang Lizhong, Ouyang Feng. Control factors of anaerobic digestion and effect of pH and Eh[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2001, 10(5): 2258-2272 (in Chinese)

[19] 周洪波,Cord-Ruwisch R,陈坚. 产酸相中氧化还原电位控制及其对葡萄糖厌氧发酵产物的影响[J]. 中国沼气, 2000, 18(4): 20-23
Zhou Hongbo, Cord-Ruwisch R, Chen Jian. The strategy of redox potential control and its influence on anaerobic fermentation of glucose in acidogenic reactor[J]. China Biogas, 2000, 18(4): 20-23 (in Chinese)

(责任编辑:文丽芳)