

微生物燃料电池对废水中对硝基苯酚的去除

温青¹, 孙茜¹, 赵立新², 吴英¹

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江哈尔滨 150001;

2. 大庆石油学院机械科学与工程学院, 黑龙江大庆 163318)

摘要:在以碳纸为阳极、空气电极为阴极、葡萄糖和对硝基苯酚为混合燃料的直接空气阴极单室微生物燃料电池中, 考察了微生物燃料电池(MFC)对对硝基苯酚的降解及 MFC 的产电特性。结果表明 MFC 对废水中不同浓度的对硝基苯酚均有一定的去除效果, 400 mg/L 的对硝基苯酚降解 4d 的去除率 74.1%, 降解 6 d 的去除率为 82.1%。MFC 的输出电压最高为 0.293 V(外阻 1 000Ω), 最大输出功率密度为 56.5 mW/m³。

关键词:微生物燃料电池; 对硝基苯酚; 降解效率; 产电性能

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0040-03

Removal of *p*-nitrophenol from wastewater by a microbial fuel cell

WEN Qing¹, SUN Qian¹, ZHAO Li-xing², WU Ying¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: The degradation of *p*-nitrophenol and electricity generation of MFC are studied in a single air-cathode microbial fuel cell which is constructed using air electrode as cathode and carbon paper as anode, with glucose and *p*-nitrophenol as the anode mixed fuels. Experimental results demonstrate that MFC has a certain effect of removing *p*-nitrophenol of different concentrations. The removal rate of 400 mg/L of *p*-nitrophenol can be 74.1% when reaction time is 4 days and the rate be 82.1% when reaction time is 6 days. The maximum output voltage of MFC is 0.293 V (external resistance, 1 000Ω) and the maximum output power of MFC is 56.5 mW/m³ (wastewater).

Key words: microbial fuel cell; *p*-nitrophenol; removal efficiency; electricity generation

微生物燃料电池(MFC)是利用电化学技术将微生物代谢能转化为电能的一种装置, 它可以将废水中的有机污染物转变成电能, 并同时处理废水^[1]。国内外研究的可作为微生物燃料电池的燃料包括乙酸^[2]、葡萄糖^[3]、食品废水^[4]、养猪废水^[5]、城市污水^[6]、啤酒废水^[7]等。但有关采用 MFC 处理酚类物质、以其为微生物燃料电池底物的研究不多, 现仅有以苯酚为底物的研究^[8]。对硝基苯酚(*p*-NP)是工业生产中广泛应用的一种酚类物质, 被我国和美国环保局(EPA)同时列入优先控制污染物黑名单中。采用微生物燃料电池降解对硝基苯酚的研究目前国内外未见报道。笔者在以空气电极为阴极、碳纸为阳极的单室微生物燃料电池中, 以葡萄糖和对硝基苯酚混合溶液为燃料, 进行 MFC 降解对硝基苯酚的可行性探讨。

1 实验部分

1.1 装置和材料

实验所采用的单室微生物燃料电池为一长方体

有机玻璃容器, 有效容积为 230 mL。反应器两侧设有进、出水口, 上部设有采样口。阳极材料为碳纸, 位于容器内, 阴极为自制的空气电极^[9], 与阳极相对放置于容器壁一侧, 空气阴极的防水膜一侧暴露于空气中, 两极相距 3 cm。阴、阳极的面积均为 36 cm², 两极通过铜导线连接, 并接 0~9999 Ω 电阻箱作为负载。

配制不同浓度的对硝基苯酚和葡萄糖混合溶液作为实验用水, 同时实验用水中还含有以下组分: NH₄Cl 0.31 g/L, NaH₂PO₄ 4.497 g/L, Na₂HPO₄ 2.75 g/L, KCl 0.13 g/L, (NH₄)₂SO₄ 0.56 g/L, MgSO₄ 0.2 g/L, CaCl₂ 0.015 g/L, MnSO₄ 0.02 g/L, FeCl₃·6H₂O 0.001 g/L。

1.2 测定项目和方法

实验过程中的电压、电流由微机信号采集系统自动记录存储。采用稳态放电法测定 MFC 的极化曲线^[10]。稳态放电法是通过测量 MFC 在不同外电阻条件下, 稳定放电时的外电阻电压, 通过 $I = U/R$

得到电流,进而得到极化曲线。功率密度通过 $P_V = UI/V(\text{mW}/\text{m}^3)$ 计算,其中 V 为反应液体积, m^3 。

阳极室测定对硝基苯酚和 COD 的采样频率为每天 1 次。每次采完水样,以测定后的有机物及对硝基苯酚浓度配置废水,及时补充到阳极室内,保证阳极室内溶液体积恒定。COD 采用重铬酸钾法测定;对硝基苯酚浓度采用紫外分光光度法测定。

2 结果与讨论

在实验室以前运行的以葡萄糖溶液为燃料的 MFC 中,加入葡萄糖和对硝基苯酚混合溶液进行 MFC 的运行,研究对硝基苯酚在 MFC 中的降解情况,并考察 MFC 的产电性能。

2.1 MFC 中对硝基苯酚的降解

以葡萄糖和不同量的对硝基苯酚混合溶液作为 MFC 的燃料,考察初始质量浓度分别为 22.5、71.5、113.0、400.0 mg/L 的对硝基苯酚的降解情况, MFC 中对硝基苯酚的降解随时间的变化如图 1 所示。随着 MFC 运行时间的增长,对硝基苯酚的浓度逐渐降低,其去除率不断增加。在 22.5 ~ 400.0 mg/L 较宽的范围内, MFC 对对硝基苯酚的去除均有较好的

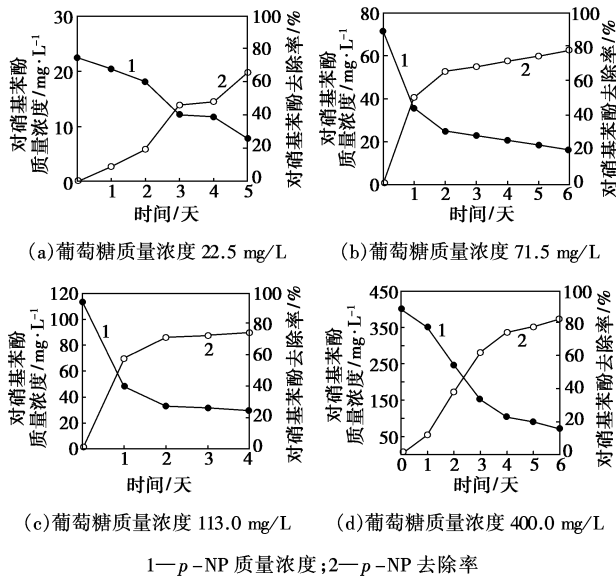


图 1 以葡萄糖和不同浓度的 p -NP 为混合燃料时 MFC 中 p -NP 的降解随时间的变化

效果,证明了 MFC 降解对硝基苯酚的可行性,同时该技术具有一定的耐冲击负荷能力,这为酚类及其他难生物降解化合物的处理提供了新的思路。

2.2 MFC 的产电特性

2.2.1 MFC 的输出电压

加入葡萄糖和对硝基苯酚(400 mg/L)混合溶液为燃料,在外接电阻 1 000 Ω 条件下,采用间歇方式运行, MFC 的输出电压和电池中混合液的 COD 质量浓度随时间的变化如图 2 所示。加入混合燃料后, MFC 输出电压随时间的变化情况可以分为以下几个过程:①开始加入混合燃料后, MFC 的输出电压迅速增加,在短时间内达到最高值 0.293 V,这是因为加入燃料后,微生物所需的营养物质充足,其降解有机物的速率较高;②达到最高值后, MFC 的电压在 0.29 V 左右稳定输出近 3 h,但随后 MFC 的输出电压快速下降到 0.27 V 左右;③ MFC 的输出电压随着时间的增加缓慢下降,到运行 135 h 左右时, MFC 的输出电压降至 0.2 V,运行至近 144 h,电压降至 0.18 V。

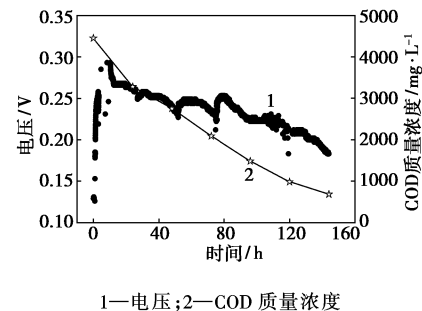


图 2 MFC 输出电压和 COD 质量浓度随时间变化

另外,由图 2 中 COD 质量浓度随时间的变化曲线可以看出,随着运行时间的增加,阳极液中 COD 的质量浓度不断降低,运行 144 h, COD 的质量浓度由 4 450 mg/L 降低到 682 mg/L,去除率为 85%。从 MFC 阳极室中有机物总量(COD)来看,有机物(即混合燃料中的对硝基苯酚和葡萄糖)在阳极室微生物的作用下基本可实现完全分解。

2.2.2 MFC 的极化曲线和功率曲线

加入葡萄糖与对硝基苯酚(400 mg/L)混合燃料,

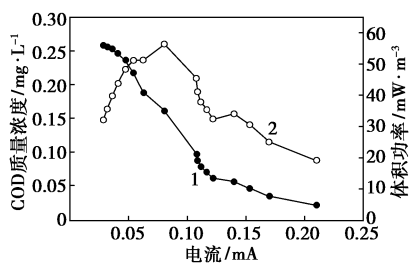
(上接第 39 页)

- [14] 何圣兵.膜生物反应器在生活污水回用与污泥减量中的实验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2003.
- [15] 魏源送,樊耀波.污泥减量技术的研究及其应用[J].中国给水排水,2001,17(7):23-26.
- [16] 蒋轶锋,王琳,王宝贞,等.污泥臭氧化对 MBR 运行效能的影响

[J].中国环境科学,2005,25(5):519-522.

- [17] Böhler M, Siegrist H. Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(10): 41-49.
- [18] 王丽,王琳,王宝贞.污泥臭氧化对淹没式生物膜工艺运行效能的影响[J].现代化工,2007,27(1):36-39. ■

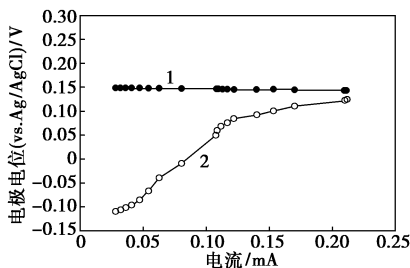
当 MFC 的产电达到稳定后,对其进行稳态放电试验,调整外电阻,通过数据采集卡获得不同外电阻下 MFC 的输出电压,计算出体积功率密度。MFC 的输出电压和功率密度随电流的变化曲线见图 3。MFC 的输出功率开始时随着电流的增加不断增大,到达最大功率点,再增加电流,输出功率反而随之下降,这是由于欧姆损失及电极过电位的增加引起的。MFC 在电流为 0.0805 mA,即外接电阻为 2 000 Ω 时,体积功率密度达到最大,为 56.5 mW/m^3 。以上研究数据表明,MFC 中的产电微生物能够以葡萄糖和对硝基苯酚为混合燃料,在降解有机物的同时向外电路输出电能,这为含酚类等难生物降解化合物的高效低耗利用或处理提供了新的思路。



1—电压;2—体积功率

图 3 MFC 电压和功率密度随电流的变化

由图 3 中极化曲线的变化趋势可以看出,电池输出电压随着电流的增加不断减小,其下降幅度较大,说明实验构建的 MFC 的电极极化较严重,为进一步研究引起极化的原因,实验测定了阴极和阳极的电极电位随电流的变化,如图 4 所示。随着电流的增加,阴极电势比较稳定,其电势变化范围为 148.8 ~ 141.1 mV;而阳极电势随着电流的增加不断增大,极化较严重。可以看出造成实验构建的 MFC



1—阴极电势;2—阳极电势

图 4 阴极和阳极的电极电位随电流的变化

的输出电压下降的主要原因是阳极极化的影响,随着电流的增大,阳极极化严重,阳极电势不断增加,使得两极间的电势差下降,导致输出电压降低。阳极极化包括活化极化和浓差极化,降低阳极的极化现象,应同时考虑这两者,具体包括增加阳极材料的表面积、培养和驯化具有电化学活性的优势菌种(即高活性的生物催化剂)、加强传质等。

3 结语

MFC 能够以葡萄糖和对硝基苯酚为混合燃料,在高效降解有机物的同时实现对外电路的能量输出,对废水中不同浓度的对硝基苯酚均有一定的去除效果,400 mg/L 的对硝基苯酚降解 4d 的去除率为 74.1%,降解 6d 的去除率为 82.1%,证明了 MFC 降解对硝基苯酚的可行性。其输出电压最高为 0.293 V(外接电阻 1 000 Ω),最大输出功率为 56.5 mW/m^3 ,同时阳极的极化现象较阴极极化严重,是影响 MFC 产电性能的主要因素之一。

参考文献

- [1] 宋天顺,叶晔捷,徐源,等.用于废水处理及产能的微生物燃料电池研究进展[J].现代化工,2008,28(4):23-27.
- [2] Huang X, Fan Z M, Liang P, et al. Electricity generation using the packing-type microbial fuel cells[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(3):8-13.
- [3] Liu Hong, Logan B E. Microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(14):4040-4046.
- [4] 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, 39:4673-4682.
- [5] Min B, Kim J, Oh S, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. Water Research, 2005, 39:4961-4968.
- [6] Rodrigo M A, Canizares P, Lobato J, et al. Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169(1):198-204.
- [7] 王鑫,冯玉杰,曲有鹏,等.温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响[J].环境科学,2008,29(11):9212-9215.
- [8] 骆海萍,刘广立,张仁铎,等.以苯酚为燃料的微生物燃料电池产电特性[J].环境科学学报,2008,28(7):1279-1283.
- [9] 温青,刘志敏,陈野,等.空气阴极生物燃料电池电化学性能[J].物理化学学报,2008,24(6):1063-1067.
- [10] 梁鹏,范明志,曹效鑫,等.微生物燃料电池表现内阻的构成和测量[J].环境科学,2007,28(8):1894-1898. ■