

科研与开发

微生物燃料电池处理含铬废水并同步产电

赵立新¹, 孔凡英², 王 宣¹, 温 青², 孙 茜², 吴 英²

(1. 大庆石油学院机械科学与工程学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 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)

摘要:以葡萄糖为阳极燃料、含铬废水为阴极液, 碳毡为阳极、石墨板为阴极构建了双室微生物燃料电池, 考察了阳极条件(底物浓度)及阴极条件(pH、初始六价铬浓度)对含铬废水的降解及 MFC 的产电性能的影响。结果表明低阴极液 pH 和高初始 Cr(VI)浓度能改善 MFC 产电性能。当 pH=2、初始六价铬浓度为 177 mg/L、反应时间为 10 h 时, 最大输出功率为 108 mW/m², 六价铬去除率为 92.8%。阳极底物浓度对微生物燃料电池的性能也有影响。在微生物燃料电池中, 阴极极化较小, 表明该燃料电池有稳定的性能, 微生物燃料电池对含铬废水的处理有应用潜力并能同步产电。

关键词:微生物燃料电池; 阴极液; 功率密度; 六价铬

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0037-03

Cr(VI)-containing wastewater treatment coupled with electricity generation using microbial fuel cell

ZHAO Li-xin¹, KONG Fan-ying², WANG Xuan¹, WEN Qing², SUN Qian², WU Ying²

(1. Mechanical Science and Engineering College, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: Bioelectricity generation and wastewater treatment are inspected in a dual-chamber microbial fuel cell, which is constructed using carbon felt as an anode and graphite plate as a cathode, with glucose as anolyte and Cr(VI)-containing wastewater as catholyte. The effects of anodic (substrate concentration) and cathodic conditions [pH and initial Cr(VI) concentration] on the Cr(VI) removal and power generation are investigated. The results show that increasing initial concentration of Cr(VI) and decreasing pH of wastewater can enhance power density. The maximal power density (108 mW/m²) and removal efficiency of Cr(VI) (92.8%) can be obtained at the initial Cr(VI) concentration of 177 mg/L when pH = 2 in 10 hours. Furthermore, substrate concentration of anolyte also affects the performance of the MFC. Moreover, in the MFC the polarization of the cathode is low, which indicates that the MFC has a stable performance. MFC is proved to have potential application for Cr(VI)-containing wastewater treatment in association with electricity generation.

Key words: microbial fuel cell; catholyte; power density; hexavalent chromium

微生物燃料电池(MFC)是一种能够通过厌氧微生物的催化反应将燃料中的化学能转化为电能的生物反应器。在阳极微生物的催化作用下, 降解有机物(葡萄糖、乙酸、醋酸盐、乳酸盐、丁酸盐及污染废水如食品废水、生活污水、养猪废水、化工废水、啤酒废水等)产生电子和质子^[1-5], 产生的电子传递到阳极, 经外电路到达阴极, 由此产生外电流; 产生的质子通质子交换膜(PEM)到达阴极, 在阴极与电子、氧化物(铁氰化钾、氧气、空气、硝酸盐等^[6-8])发生还原反应, 从而完成电池内部的电荷传递。然而在这

些研究中, 阴极室往往起到连接电路的作用, 因此可以利用接受电子和质子的污染物作为阴极液, 进行同步产电和处理污染物。

重金属污染已经成为最严重的环境问题之一, 其中铬污染尤其严重^[9-10], 六价铬比三价铬毒性更大。利用微生物燃料电池处理含铬废水是一种有前途的技术, 该技术不仅可以有效地处理含铬废水, 并且不需外加化学药剂, 同时产生电能。笔者拟以碳毡为阳极、石墨板为阴极构建双室微生物燃料电池, 以模拟含 Cr(VI)废水作阴极液, 考察各种因素对

收稿日期: 2009-08-21

基金项目: 大庆科技攻关项目(SGG2008-029); 黑龙江省科技攻关项目(GC07A305); 哈尔滨工程大学校科学基金(HEUFT08008)资助

作者简介: 赵立新(1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事旋流分离、水处理技术及流体机械研究, 0459-6504861, zhaolixin@yahoo.cn。

六价铬的去除效率和 MFC 产电性能的影响。

1 实验部分

1.1 MFC 实验装置

MFC 是由 2 个 150 mL 的树脂玻璃瓶组成,通过质子交换膜(直径为 2 cm)相连。阳极为碳毡,阴极为石墨板,两者有相同的几何面积 36.16 cm²。两电极用铜导线连接并接有一电阻箱(0.1 ~ 9 999Ω)。2 个饱和 Ag/AgCl 参比电极放在阴阳极室用于测量阴阳极电势。外接电阻为 200Ω。

1.2 MFC 的接种和运行

用于产电的厌氧污泥取至哈尔滨啤酒厂。阳极液的成分如下:葡萄糖 2.00 g(底物浓度比较除外), NaH₂PO₄ 4.97 g, Na₂HPO₄ 2.75 g, NH₄Cl 0.31 g, KCl 0.13 g, (NH₄)₂SO₄ 0.56 g, MgSO₄·7H₂O 0.2 g, CaCl₂ 15.00 mg, FeCl₃·6H₂O 1.00 mg, MnSO₄·H₂O 20.00 mg。阴极液为 K₂Cr₂O₇ 配置的模拟含 Cr(VI)废水,批式运行。阳极液以 0.7 mL/min 的流速连续流入阳极室,以维持阳极室的条件不变,便于考察阴极室环境条件的变化对于电池性能的影响。

1.3 测定项目和方法

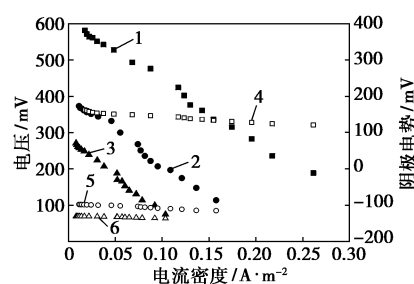
实验过程中的电压由微机信号采集系统自动记录存储。采用稳态放电法测定 MFC 的极化曲线。稳态放电法是通过测量 MFC 在不同外电阻(9 000 ~ 10 Ω)条件下,稳定放电时的外电阻电压,通过欧姆定律 $I = U/R$ 得到电流,进而得到极化曲线。功率密度通过 $P = UI/S$ (mW/m²) 计算,其中 S 为阴(阳)极表面积(m²)。电量 $Q = It$ (C),单位铬产电量是电量除以六价铬的去除量(C/g)。电极电势是相对饱和 Ag/AgCl 参比电极的值。Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 阴极液初始 pH 对产电和 Cr(VI) 去除的影响

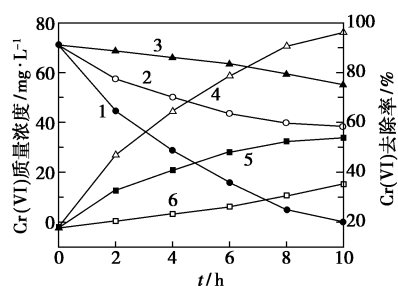
阴极液为 Cr(VI) 质量浓度 71 mg/L 的废水,阴

极液初始 pH 用硫酸(50%)调节。不同 pH 对电池输出电压和阴极电势的影响如图 1 所示。电池的输出电压和阴极电势均随着阴极液初始 pH 的降低而升高。当初始 pH = 6、4、2 时,最大开路电压分别为 283、385、603 mV,由极化曲线进行线性拟合和确定的内阻分别为 576、505、463Ω,最大功率密度分别为 10、20、55 mW/m²。pH = 2 时功率密度最大,这主要由较高的开路电压引起。由图 1 还可看出,随着电流的增加,阴极的超电势并没有明显的改变,这表明含 Cr(VI) 废水作为阴极液,可以有效降低阴极极化,改善电池性能包括稳定性。



1—pH = 2, 电压; 2—pH = 4, 电压; 3—pH = 6, 电压;
4—pH = 2, 阴极电势; 5—pH = 4, 阴极电势; 6—pH = 6, 阴极电势

图 1 不同 pH 下电压和阴极电势随
电流密度的变化



1—pH = 2, Cr(VI) 质量浓度; 2—pH = 4, Cr(VI) 质量浓度;
3—pH = 6, Cr(VI) 质量浓度; 4—pH = 2, Cr(VI) 去除率;
5—pH = 4, Cr(VI) 去除率; 6—pH = 6, Cr(VI) 去除率

图 2 不同 pH 下 Cr(VI) 的降解随时间的变化

图 2 为不同阴极液初始 pH 时微生物燃料电池对含铬废水的降解情况。随着增加处理时间,

(上接第 36 页)

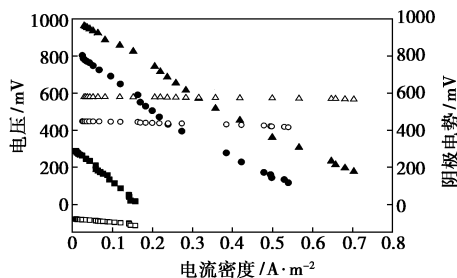
- [34] Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, et al. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane[J]. J. Membr Sci., 2008, 314(1/2): 1-4.
- [35] 沈江南. 固载促进传递 CO₂ 分离膜的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [36] Tang J B, Tang H D, Sun W L, et al. Poly(ionic liquid)s: A new material with enhanced and fast CO₂ absorption[J]. Chem Commun, 2005, 14(26): 3325-3327.

- [37] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s[J]. Macromolecules, 2005, 38: 2037-2039.
- [38] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption[J]. J. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 5477-5489.
- [39] Bara J E, Gabriel C J, Hatakeyama E S, et al. Improving CO₂ selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents[J]. J. Membr Sci, 2008, 321: 3-7. ■

Cr(VI)的质量浓度逐渐降低,Cr(VI)的去除率不断增高,但相同的处理时间时,随着阴极液初始 pH 升高,Cr(VI)的去除率逐渐降低。在 pH 分别为 2、4、6 时,反应时间为 10 h,Cr(VI)的去除率分别为 99.94%、45.93%、22.34%;反应时间为 24 h,Cr(VI)去除率分别为 99.99%、88.95%、77.60%(图 2 中这部分数据未给出)。表明低 pH 有利于反应的进行,可能原因如下:pH=2 时 Cr(III)比 Cr(VI)更稳定;阴极室质子的作用,高初始 H⁺ 的浓度会加速铬的还原;由有机物降解产生的质子通过 PEM 传到阴极,PEM 对质子的传递有阻碍作用,质子通过膜的速度小于阳极的产生速度也小于阴极的消耗速度,低 pH 可以补偿质子的传递速度,PEM 的限制作用在一定程度上也有降低,从而提高电极上反应的能力。由此可见,低的阴极液初始 pH 对产电和含铬废水的处理起到正向作用。

2.2 阴极液初始 Cr(VI)浓度对产电和 Cr(VI)去除的影响

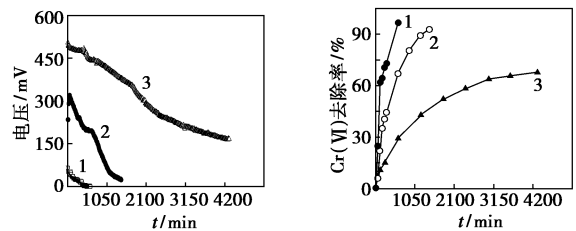
阴极液初始 pH=2 时考察了 MFC 的阴极液初始 Cr(VI)质量浓度对 Cr(VI)去除和 MFC 产电性能的影响。在初始 Cr(VI)质量浓度分别为 35、177、707 mg/L 时,MFC 输出电压和阴极电势随电流密度的变化情况如图 3 所示。随着初始 Cr(VI)浓度的增加,MFC 性能很明显地得到改善。当质量浓度分别为 35、177、707 mg/L、开路电压分别为 302、849、1 006 mV,相应的最大功率密度为 14、108、190 mW/m²。由极化曲线得到的内阻分别为 509、360、320Ω,即在高的铬浓度下 MFC 有较低的内阻。另外由图 3 还可以看出,不同浓度下的阴极极化均不明显,而电池的极化曲线却明显发生改变,这表示极化主要是由阳极引起。



1—35 mg/L,电压;2—177 mg/L,电压;3—707 mg/L,电压;
4—35 mg/L,阴极电势;5—177 mg/L,阴极电势;
6—707 mg/L,阴极电势

图 3 在不同初始 Cr(VI)浓度下电压和阴极电势随电流密度的变化

图 4 为不同初始 Cr(VI)质量浓度下,MFC 输出电压和 Cr(VI)去除率随时间的变化曲线。随着运行时间的增加,MFC 的输出电压不断降低,Cr(VI)的去除率逐渐增加。当阴极液初始 Cr(VI)浓度增加时,MFC 的放电时间增长。通过计算可知,当 Cr(VI)的初始质量浓度分别为 35、177、707 mg/L 时,单位产电量为 12、45、93 C/g(Cr),表明初始六价铬浓度越高,去除相同质量的 Cr(VI),产生的电量越高。在较低的浓度下,电池很快达到较高的去除率;而在较高的浓度下,需要很长的时间达到高去除率。

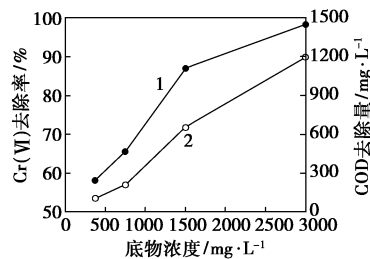


(a)电压随时间的变化 (b)Cr(VI)去除率随时间的变化
质量浓度/mg·L⁻¹:1—35;2—177;3—707

图 4 不同初始 Cr(VI)浓度下 MFC 中电压和 Cr(VI)的去除率随时间的变化

2.3 阳极底物的影响

以葡萄糖为 MFC 的阳极燃料,考察葡萄糖初始质量浓度分别为 3 000、1 500、750、375 mg/L 时含 Cr(VI)废水的去除情况,阳极室 COD 的去除量和阴极室 Cr(VI)的去除率随底物浓度的变化情况如图 5 所示。当阳极底物浓度在一定程度上增加,MFC 中阳极室 COD 的去除量和阴极室 Cr(VI)的去除率均增加。这可能是由于阳极底物浓度增加,导致阳极反应速度加快,同时底物在阳极室降解产生的质子和电子增加,使阴极 Cr(VI)的还原速度加快造成的。然而,阳极产生的质子和电子不会无限制的增加,因为对底物降解起到催化作用的微生物的生长会受高有机浓度的限制,这会影晌底物反应的进行。



1—Cr(VI)去除率;2—COD去除量

图 5 MFC 中 Cr(VI)的去除率和 COD 的去除量随底物浓度的变化

(下转第 41 页)

二醇、柠檬酸、溶剂二甲苯、催化剂对甲基苯磺酸,在油浴中加热、搅拌,控温 120℃ 左右反应,出水接近理论出水量时,停止加热、搅拌,抽真空(真空度

0.09 MPa) 3 ~ 6 min,除去溶剂和残留的水,得到浅黄色的粗 CDC 化合物。反应方程式如图 1。

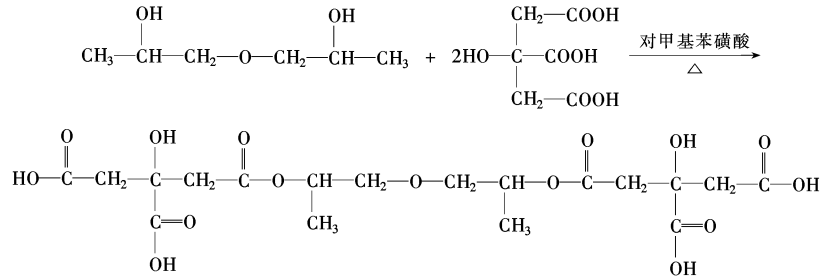


图 1 CDC 的合成路线

在有浅黄色中间产物的三口瓶中加入一定量的 80℃ 去离子水,搅拌至中间产物完全溶解后,将含有中间产物的水溶液转入 250 mL 分液漏斗中,加入一定量的微热石油醚,趁热迅速振摇、除去没有分离的少量溶剂。静置、迅速分离出醚层,保留水层,重复此操作 3 次,得到粗 CDC 水溶液。

向粗 CDC 水溶液中加入 50 mL 乙酸乙酯萃取并洗涤 3 次,除去没有反应完全的原料,得到纯度较高的 CDC 水溶液后,用去离子水将 CDC 溶液重结晶 3 次,得到较高纯度的浅黄色固体。于 80℃ 条件下烘干,得精制的 CDC 小分子。

1.3 柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸-硬脂酸-十八醇(CDC-SO)大分子的合成

在 250 mL 三口瓶中加入一定计量的 CDC、硬脂酸、溶剂二甲苯、催化剂对甲基苯磺酸,在 160℃ 油浴中加热、搅拌。当出水量接近理论出水量时,停止加热、搅拌,降温至 100℃ 以下。加入一定量的十八醇,控制温度为 170℃ 继续反应,当出水量接近理论值时,停止加热、搅拌。120 ~ 140℃ 抽真空(真空度 0.09 MPa) 3 ~ 6 min,得到微黄色的目标产物柠檬酸-一缩二丙二醇-柠檬酸-硬脂酸-十八醇(CDC-SO)大分子。反应方程式如图 2。

(上接第 39 页)

3 结语

综上所述,利用微生物燃料电池(MFC)处理含 Cr(VI)废水并产生电能的技术是可行的。MFC 技术具有运行成本低、处理效果好、含铬污泥产生量少、耐 Cr(VI)负荷高等优点,尤其是能同步产电,这为含铬废水处理提供了新思路。阴极液初始 pH、初始 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)的去除和电能的产生起很大作用,当 pH = 2、初始 Cr(VI)质量浓度为 177 mg/L 时,最大输出功率为 108 mW/m²,Cr(VI)去除率为 92.8%。阳极底物浓度对 MFC 的性能也有影响。

参考文献

- [1] Du Z, Li H, Gu T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy [J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25: 464 - 482.
- [2] He Z, Shao H, Angenent L T. Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode [J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2007, 22: 3252 - 3255.
- [3] Min B, Angelidaki I. Innovative microbial fuel cell for electricity pro-

duction from anaerobic reactors [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180: 641 - 647.

- [4] 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.
- [5] Oh S, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(18): 4900 - 4904.
- [6] Wen Q, Wu Y, Cao D, *et al.* Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 4171 - 4175.
- [7] Sun J, Hu Y, Bi Z, *et al.* Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 3185 - 3192.
- [8] Sukkasem C, Xu S, Park S, *et al.* Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells [J]. *Water Research*, 2008, 42: 4743 - 4750.
- [9] Olaniran A, Balgobind A, Pillay B. Impacts of heavy metals on 1, 2-dichloroethane biodegradation in co-contaminated soil [J]. *Journal of Environment Science*, 2009, 21: 661 - 666.
- [10] Covington A, Lampard G, Menderes O, *et al.* Extended X-ray absorption fine structure studies of the role of chromium in leather tanning [J]. *Polyhedron*, 2001, 20: 461 - 466. ■