

剩余污泥为燃料的微生物燃料电池产电特性研究

贾斌, 刘志华, 李小明*, 杨永林, 杨麒, 曾光明, 刘医璘, 刘倩倩, 郑施雯

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 利用厌氧污泥作为接种体在不加入任何营养元素的条件下, 经过 20 d 成功地启动了单室无膜微生物燃料电池. 启动成功后对剩余污泥作为燃料产电特性以及底物的变化进行了研究. 结果表明, 微生物燃料电池产生的最大电压为 495 mV (外电阻为 1 000 Ω), 最大功率密度达到 44 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 稳定期间内阻约为 300 Ω . 在 1 个运行周期中, 污泥 SS 和 VSS 的去除率分别为 27.3% 和 28.7%, pH 值的变化范围为 6.5 ~ 8.0, COD 的起始浓度为 617 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度随时间的增加而增大并稳定在 1 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 随后逐渐下降, 糖的起始浓度为 47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 逐渐增大到 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后浓度逐渐下降. 微生物燃料电池可以将剩余污泥中的化学能转化为最清洁的电能为污泥资源化提供了新的思路.

关键词: 单室无膜微生物燃料电池; 剩余污泥; 底物; 污泥资源化

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1227-05

Electricity Production from Surplus Sludge Using Microbial Fuel Cells

JIA Bin, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, YANG Yong-lin, YANG Qi, ZENG Guang-ming, LIU Yi-lin, LIU Qian-qian, ZHENG Shi-wen

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A single-chamber and membrane-less microbial fuel cells were successfully started up using anaerobic sludge as inoculums without any chemical substance for 20 d. The electricity generation of the microbial fuel cell using surplus sludge as fuel and the change of substrate were investigated. The results showed that the obtained maximum voltage and power density were 495 mV and 44 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ (fixed 1 000 Ω), and the internal resistance was about 300 Ω during steady state. In a cycle, the removal efficiency of SS and VSS were 27.3% and 28.7%, pH was 6.5-8.0. In addition, the COD increased from 617 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to 1 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and decreased afterwards with time. The change of glucose was similar to that of COD, glucose increased from 47 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and decreased afterwards with time. Consequently, the microbial fuel cell can transform chemical energy of surplus sludge into the cleanest electrical energy, and it provides a new way of sludge recycling.

Key words: single-chamber and membrane-less microbial fuel cell; surplus sludge; substrate; sludge recycling

随着工业生产的发展和城市人口的增加, 工业废水与生活污水的排放量日益增多, 污泥的产出量迅速增加. 大量积累的污泥, 不仅将占用大量土地, 而且其中的有害成分如重金属、病原菌、寄生虫、有机污染物及臭气将成为影响城市环境卫生的公害. 目前污泥处置的一般方法包括填埋、焚烧、投海等, 但是这些方法弊端很多. 填埋法产生的最严重的问题是填埋液容易进入地下水层, 污染地下水环境. 焚烧法会产生有毒有害气体而造成空气污染, 此外焚烧法的处理成本十分昂贵. 投海法并未从根本上解决环境问题, 它同时也造成了海洋污染, 对海洋生态系统和人类食物链已造成威胁, 受到越来越强烈的反对. 因此, 污泥的根本出路是资源化利用. 目前进行了大量的研究, 如污泥制氢、堆肥等, 有关直接利用剩余污泥为燃料产生电能的研究, 国内鲜见报道. 本研究以剩余污泥为燃料, 利用微生物燃料电池将污泥中的化学能转化为电能, 同时研究了污泥在反应过程中的变化情况.

微生物燃料电池是一种新型的生物反应器, 它是一种在电化学技术的基础上发展起来的以微生物为催化剂将储存在有机物中的化学能转变成成为电能的装置^[1,2]. 微生物燃料电池除了具有一般燃料电池效率高、无污染等优点之外, 还具有燃料来源广泛、反应条件温和等特点. 微生物燃料电池可利用很多不同的物质产生电能^[3], Oh 等^[4]和 Min 等^[5]分别以食品废水和养猪废水为原料, 利用微生物燃料电池顺利的产生了电流, 醋酸盐、乳酸盐、丁酸盐等^[6,7]有机物也可作为燃料. 污泥中含有较多有机物, 据调查, 我国污泥中的有机物质含量约为 50% ~ 70%^[8], 碳水化合物含量较高, 属于高碳水化合物低脂肪类型^[9], 污泥中同时含有丰富的 N、P、K 等营养元素及微生物所

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-08

基金项目: 国际科技合作重点项目(2004DFA06200); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0770)

作者简介: 贾斌(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理及污泥资源化, E-mail: tangshanjiabin@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xmli@hnu.cn

需的各种微量元素 Ca、Mg、Cu、Zn、Fe 等^[10]。

本试验提出了利用微生物燃料电池技术,为污泥资源化的发展提出了一条新的思路,希望利用该技术将污泥变废为宝,并产生良好的经济效益和社会效益。

1 材料与方法

1.1 污泥

污泥来自长沙某污水处理厂的二沉池污泥。污泥先经过沉淀 30 min 弃去上清液,使用前保存在 4℃ 冰箱里。

1.2 MFC 的构型和操作

反应在恒温的条件下(35℃)以序批式的方式进行。试验以单室空气阴极微生物燃料电池为反应器(无质子交换膜),反应器为圆柱形有效容积为 230 mL,上端设有进水和出水的取样口,阳极和阴极分别置于玻璃圆柱形内反应器。阳极(阳极的面积为 30 cm²)为普通的石墨电极呈片状,阴极也为普通石墨电极呈杆状,阴极上未做包括镀 Pt 等任何处理,阴极一端浸入反应器内另一端暴露在空气中。阳极和阴极之间用铜导线连接,电路中连接有 0 ~ 1 000 Ω 的电阻。城市污水厂的污泥,在不添减任何营养物质的情况下接种至反应器中,当输出电压很低时,保留 50 mL 原有污泥的情况下,在添加 180 mL 的污泥,连续运行 20 d 后系统得到启动。剩余污泥作为基质添加前,在水浴锅中摇 30 min,然后加入反应器中,当电压逐渐下至较低时,添加新的基质。通过不断地更换,维持燃料电池的运行。

1.3 分析方法

总糖浓度^[11]、化学需氧量(COD)、总化学需氧量(TCOD)、SS、VSS^[12]采用标准方法测量。试验过程产生的电压通过数字万用表(优利德 UT803)测定,按照设定的时间间隔自动记录到计算机上。

电流 I (mA)由欧姆定律计算:

$$I = \frac{U}{R_e} \tag{1}$$

式中, U (mV)为电压, R_e (Ω)为外电路电阻。

功率密度 P (mW·m⁻²) 根据公式(2)计算:

$$P = \frac{UI}{A} = \frac{U^2}{RA} \tag{2}$$

式中, A (cm²)为阳极的有效表面积。

电池的内阻和电动势根据公式(3)计算:

$$U = -Ir + \epsilon \tag{3}$$

当 $R_e = r$ 时, P 有最大值:

$$P_{\max} = \frac{\epsilon^2}{4rA} \tag{4}$$

式中, ϵ (mV)为电动势, r (Ω)为内阻。

2 结果与分析

2.1 微生物燃料电池的启动

单室无膜燃料电池以剩余污泥作为接种体,在 35℃ 在不加入任何营养元素的条件下经过 20 d 成功地启动了单室无膜燃料电池。如图 1 所示,3 条曲线分别代表了启动过程中第 1 周期、第 5 周期和第 10 周期的产电过程。

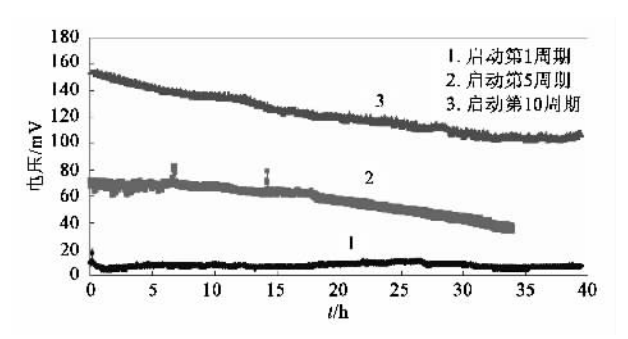


图 1 接种时期电压随时间的变化

Fig.1 Voltage output during inoculum period

2.2 利用污泥发电的电压变化规律

在微生物燃料电池启动过程中微生物生长所需的物质和产电阶段能量的来源均来自污泥中,试验过程中未向系统中投加任何化学药剂。电压随时间变化的规律如图 2 所示。当负载电阻为 500 Ω 时,将剩余污泥加入反应器时,电压达到最大值 358 mV,电压随时间的变化逐渐减小,在开始前 45 min,电压下降较快,由 358 mV 迅速下降到 170 mV,当电压到达 170 mV 以后,电压下降趋势平缓,运行 43 h 后电压减小到 68 mV。当负载电阻为 1 000 Ω 时,电压最大值为 495 mV,前 40 min 电压下降迅速由 495 mV 下降到 280 mV,40 min 后电压变化趋势放缓,运行 43 h 后,电压减小到 130 mV。

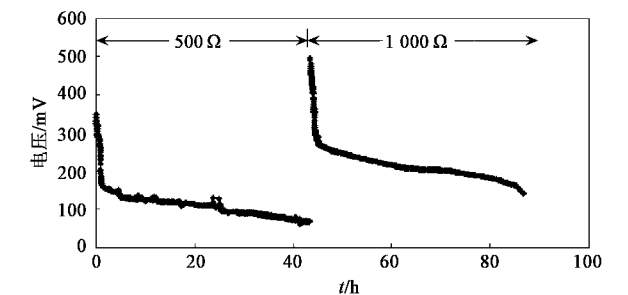


图 2 电能输出曲线

Fig.2 Electricity generation curve

2.3 极化曲线

在电压稳定的条件下, 变换外电阻 0 ~ 1 000 Ω , 得到了燃料电池的极化曲线. 如图 3 所示, 当电阻由 100 ~ 300 Ω 增加时, 功率密度由 37 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 增大到 44 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 在负载电阻为 300 Ω 时, 功率密度达到最大值, 当电阻由 300 ~ 1 000 Ω 增大时, 功率密度由 44 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 减小到 34 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$. 由公式(4)可知, 当内阻和外电阻相等时, 功率密度有最大值, 由此可推断, 此时电池的内阻为 300 Ω , 最大功率密度为 44 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

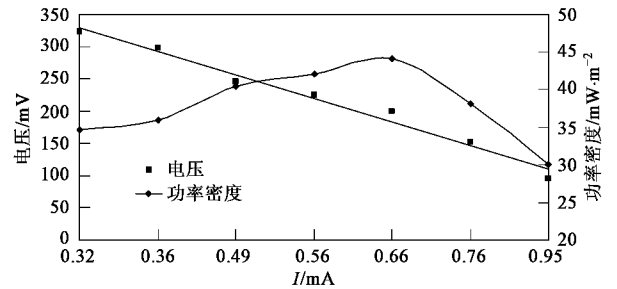


图 3 稳态情况下电池的极化曲线
Fig.3 Polarization curve under steady state

2.4 底物的变化研究

2.4.1 污泥 SS、VSS 的变化

SS 和 VSS 表征了污泥的浓度和污泥中挥发性有机物的浓度. 经过一周期的反应, 去除率分别达到了 27.3% 和 28.7% (表 1), 在相同条件下以污泥厌氧处理试验作为对比试验, 测得反应后 SS 和 VSS 的去除率分别为 21.4% 和 22.3%, 结果证明与对比试验相比, 微生物燃料电池的去除率有相应的提高, 对污泥的减量具有一定的促进作用. 污泥反应前后 TCOD 的变化不明显, pH 值的变化范围为 6.5 ~ 8.0.

表 1 污泥 SS 和 VSS 值¹⁾
Table 1 SS and VSS of sludge

项目	SS	VSS
添加的污泥/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10 000 ~ 12 000	7 000 ~ 7 500
反应后的污泥/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7 500 ~ 8 200	4 800 ~ 5 200
去除率/%	27.3	28.7
对比试验的去除率/%	21.4	22.3

1) 去除率是指在试验过程中每一周期计算得到一个去除率的值, 一系列的周期条件下得到的一组去除率的平均值

2.4.2 COD 的变化

污泥液相中 COD 值是影响燃料电池电压高低的因素之一. 试验中, 在不同电压条件下取污泥离心得到上清液, 测其中的 COD 值. 图 4 所示, COD 的起始值 617 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 前 4 h 的 COD 浓度随时间的增大

而增加, 4 ~ 24 h 溶液中 COD 值保持稳定维持在 1 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 此时电压值也比较稳定, 维持在 140 mV 左右的, 24 ~ 40 h, COD 值开始随时间的变化而减小, 第 40 h COD 减小到最低 555 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时电压 82 mV 也为最小值.

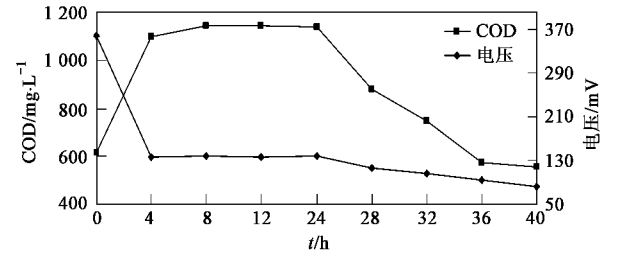


图 4 COD 浓度和电压的变化
Fig.4 Change of COD concentration and voltage

2.4.3 糖浓度的变化

可溶解的糖是被产电微生物直接利用的主要的能源物质之一, 它的变化也与电压有着密切的关系. 溶解性的糖随时间变化的规律如图 5 所示. 在 0 ~ 12 h 糖的浓度逐渐增大糖由起始的 47 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 增加到 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 12 ~ 36 h 糖的浓度逐渐下降, 36 h 糖的浓度为 27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

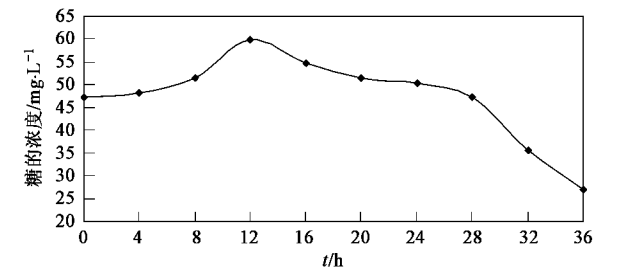


图 5 总糖浓度变化
Fig.5 Change of carbohydrate concentration

3 讨论

3.1 产电特性分析

剩余污泥为燃料的单室无膜微生物燃料电池的成功启动和运行说明以污泥燃料进行产电是可行的, 微生物所需的成分在体系中也是基本存在的. 目前微生物电池的燃料种类多样, 葡萄糖、蔗糖、醋酸盐、乳酸盐、淀粉、城市污水等易分解燃料都已证实能够产生电能, Oh 等^[4]指出有机物的类型能够影响系统中最大功率密度的产生, 污泥与这些燃料所不同的是, 虽然其中包含有大量的有机物质, 但是这些物质的存在形式决定不容易被微生物分解直接利用 (与葡萄糖、淀粉等相比), 而且污泥中成分复杂, 其

中大量的重金属、病原微生物等的存在可能会对反应造成负面的影响^[13]。周期开始时 MFC 产电迅速下降的原因可能是由于新加入的泥中同样有大量的微生物存在,它们的加入可能破坏了体系中原有微生物的平衡体系,影响到阳极微生物的活性,使得电压迅速下降,如果装置内阳极微生物和溶液中的微生物达到新的平衡体系,电压的下降速度可能放缓,但是尚需要今后进一步的试验研究。污泥作燃料的产电规律与一般的液态燃料的结果不太相同。例如 Min 等^[5]以稀释了 10 倍的养猪废水接种,得到的功率密度趋势为:1~5 h 上升,5~32 h 保持稳定,32~40 h 迅速下降,40 h 后几乎为 0。Cheng 等^[14]以 500 mg·L⁻¹葡萄糖溶液为燃料接种得到的趋势为 0~15 h,功率密度逐渐下降,15~20 h 功率密度迅速下降,20 h 已经接近为 0。本试验中,功率密度 0~45 min 下降剧烈,45 min 以后功率密度一直处于缓慢的下降过程,没有出现急速的下降现象,这是本试验结果与前 2 种结果不同的地方。原因可能与污泥本身作为燃料接种有关,当污泥作为燃料加入系统后,电池中微生物发生了内源呼吸作用,与纯物质体系中的微生物相比,污泥中微生物活性可能会一直下降,造成了其它燃料电压开始上升,而污泥为燃料电压开始时逐步下降现象的原因。污泥作为一种储备的能源库,在厌氧环境中有可能发生厌氧水解作用,被微生物不断地破解,胞外聚合物^[15]和细胞内的有机物质由固相中源源不断地释放到液相中,补充液相中逐渐被消耗的有机物质,使得液相中的有机物成为一个逐步减小的过程,液相中有机物质物质浓度的高低会影响电压的高低^[14,16],因此选用污泥作为燃料是电压缓慢下降的可能原因。

实验结果得出以污泥为燃料产生的最大电压为 495 mV (负载 1 000 Ω),最大功率密度达到 44 mW·m⁻²,与易降解的物质为燃料微生物燃料电池的实验结果具有一定的可比性,例如 Liu 等^[6]以城市污水为燃料产生的最大功率密度为 26 mW·m⁻²,COD 的去除率达到 80% 以上,Changrekar 等^[17]以蔗糖和碳酸氢钠等组成的模拟废水作燃料产生的最大功率密度为 10.13 mW·m⁻²,仅从燃料上看,污泥作为一种固体废弃物,不但没有给环境造成负担,而且污泥中有机物质被微生物利用产生电能,产生了一定的价值,但是应该看到与一些单室微生物燃料电池相比,其功率密度还是存在着一定的差距, Kim 等^[18]用乙醇做燃料得到最大的功率密度 488 mW·m⁻²,库仑效率为 10%,造成功率密度相对较低

的原因可能为:①内阻比较大。由于本试验以污泥为燃料,造成了电池电导率大电阻较大,由公式(4)可知内阻与功率密度成反比,即内阻越大功率密度越小。燃料电池稳定运行内阻为 310 Ω,最大功率密度达到 44 mW·m⁻²,单室“三合一”燃料电池稳定运行时电阻仅为 10~30 Ω^[19],小于本试验内阻的十分之一,因此它能达相对较高的功率密度 44 mW·m⁻²;②阳极面积过大。可能部分面积没有发挥等效的作用,由公式(4)可知阳极面积与功率密度成反比,减小对产电没有贡献的阳极面积会对功率密度有直接的影响。因此如果加强对试验的改进,减小内阻,对电池的结构进行调整,以污泥为燃料的微生物燃料电池还是具有广阔的发展前景。

3.2 污泥性质的变化讨论

污泥性质在反应体系中发生了变化,它的变化可以包括 2 个部分,一个部分为固相物质的变化,其中包括了 SS、VSS。固相物质的变化反映了污泥被水解利用的程度。污泥中 SS、VSS 减小的原因可能是在反应过程中污泥絮体及污泥细胞被破坏,使胞内物质由污泥相进入液相,溶液态的物质被微生物消耗,导致污泥的 SS 和 VSS 的减小,实现了污泥中固相有机物质被微生物利用而产电。另一个部分为液相的变化,包括 COD、总糖的变化,由图 4 可知,溶液中的 COD 值影响着电压的大小。液相中 COD 的主要来源为污泥中有机物被微生物分解从而释放到溶液中,COD 的主要消耗为产电微生物利用 COD 产生电压和电极上附着的微生物以及污泥中的微生物生长需要。反应开始阶段,污泥的 COD 值上升较快,说明水解程度比较剧烈,反应中间阶段 COD 值维持稳定,说明 COD 消耗量与水解反应生成量相接近,反应后期 COD 值逐渐下降,说明 COD 的生成量要小于消耗量,它的变化受到污泥水解的影响而且也将影响着产电电压和微生物的活性。由图 5 可知,在前 12 h 糖的水解程度剧烈,糖被水解释放到溶液中的产生量大于糖被消耗的量,表现为糖浓度的上升,12 h 以后糖被水解释放到溶液中的产生量小于糖被消耗的量,表现为糖浓度的减小。糖的变化也出现了先增加后减小的特点,但它与 COD 的变化不同步,可能是由于水解速率不同造成的。污泥反应前后 TCOD 变化不明显,SS、VSS 去除率仅为 30% 左右说明了:试验过程中被破解利用的污泥占总污泥的一小部分,体系中还存在大量的污泥中有机物质不能被微生物进一步利用,这可能与污泥中微生物的活性、破解能力以及污泥中有机物的存在形式有关,如果驯化培

养出高活性的微生物或者将污泥中有机物质通过物理化学方法破解, 确定最优的运行参数如 pH 值^[20]等, 将为污泥被进一步利用提供可能.

4 结论

(1) 直接利用厌氧污泥接种, 在不加入任何营养元素的情况下, 经过 20 d 成功启动了微生物燃料电池.

(2) 成功启动后, 当负载电阻为 500 Ω 时产生了最大的电压为 358 mV, 当负载电阻为 1 000 Ω 时最大电压为 495 mV, 最大功率密度达到 44 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 内阻为 300 Ω .

(3) 污泥的 SS、VSS 去除率分别为 27.3% 和 28.7%.

(4) 污泥 COD 随时间的变化为先增大然后维持稳定最后逐渐减小, 总糖含量的变化为先增大后减小.

参考文献:

[1] Bullen R A, Arnot T C, Lakemane J B, *et al.* Biofuel cells and their development[J]. Biosens Bioelectron, 2006, **21** (11): 2015-2045.

[2] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, *et al.* Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. Science, 2002, **295**(5554): 483-485.

[3] Min B, Cheng S, Logan B E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells[J]. Water Res, 2005, **39**(9): 1675-1686.

[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 Res, 2005, **39**(19): 4673-4682.

[5] Min B, Kim J R, Oh S E, *et al.* Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. Water Res, 2005, **39** (20): 4961-4968.

[6] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38** (7): 2281-2285.

[7] Oh S, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38** (18): 4900-4904.

[8] 严煦世. 水和废水技术研究[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992. 751-763.

[9] 谭江月, 龙炳清, 朱明, 等. 城市污水处理厂污泥的处理处置及有效利用[J]. 新疆环境保护, 2003, **25**(1): 21-23.

[10] 蒋成爱, 黄国锋, 吴启堂. 城市污水污泥处理利用研究进展[J]. 农业环境与发展, 1999, **16**(1): 13-29.

[11] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 301-306.

[12] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 354-359.

[13] 陈皓, 陈玲, 赵建夫, 等. 重金属对厌氧污泥电子传递体系活性影响研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(4): 786-790.

[14] Cheng S A, Liu H, Logan B E, *et al.* Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure[J]. Electrochem Commun, 2006, **8**(3): 489-494.

[15] 孔旺盛, 刘燕. 生物污泥对染料的吸附及胞外聚合物的作用[J]. 环境科学, 2007, **28**(12): 2716-2721.

[16] 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]. J Power Sources, 2007, **169** (1): 198-204.

[17] Changrekar M M, Shinde V B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production[J]. Bioresour Technol, 2007, **98** (15): 2879-2885.

[18] Kim J R, Jung S H, Regan J M, *et al.* Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells[J]. Bioresour Technol, 2007, **98**(13): 2568-2577.

[19] 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.

[20] 苑宏英, 张华星, 陈银广, 等. pH 对剩余污泥厌氧发酵产生的 COD、磷及氨氮的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1358-1361.