

温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响

王鑫¹, 冯玉杰^{1*}, 曲有鹏², 李冬梅^{1,3}, 李贺¹, 任南琪¹

(1. 哈尔滨工业大学, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学生物医学工程中心, 哈尔滨 150080; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以啤酒废水为底物, 采用空气阴极微生物燃料电池, 加入 50 mmol/L 磷酸盐(PBS)作为缓冲溶液, 考察了 20℃ 和 30℃ 下, MFC 产电性能及生物相变化. 当环境温度从 30℃ 降低到 20℃ 时, MFC 最大输出功率从 483 mW/m² 降低到 435 mW/m², 库伦效率和 COD 去除率变化不大. 温度对阴阳两极的电位均有影响, 且对阴极的影响大于对阳极的影响. 以莫诺德方程对实验数据进行拟合, 得到半饱和和速率常数 K_s 分别为 228 mg/L (30℃) 和 293 mg/L (20℃). 变性梯度凝胶电泳(DGGE)图谱表明, 温度变化不仅影响了阳极的优势菌群, 而且对阴极微生物种类具有很大的影响.

关键词:啤酒废水; 微生物燃料电池; 温度; DGGE

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3128-05

Effect of Temperature on Performance of Microbial Fuel Cell Using Beer Wastewater

WANG Xin¹, FENG Yu-jie¹, QU You-peng², LI Dong-mei^{1,3}, LI He¹, REN Nan-qi¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Biomedical Engineering Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 3. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effects of temperature on performance and biological community structure were investigated in air-cathode microbial fuel cells (MFCs) using beer wastewater amended with 50 mmol/L phosphate buffer solution (PBS). The maximum power density decreased from 483 mW/m² to 435 mW/m² when the temperature varied from 30℃ to 20℃, meanwhile just a little decreasing on coulombic efficiency and the COD removal rate were observed. Decreasing of temperature resulted in effects both on cathode potential and anode potential, but cathode potential behaved much more sensitive to temperature. The half-saturation constants (K_s) obtained from the fit of Monod-type equation were 228 mg/L (30℃) and 293 mg/L (20℃) respectively. Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) analysis indicated that operating temperature not only affected the predominant population of the anodic bacterial community, but also had a great impact on the diversity of the cathodic microbial population.

Key words: beer wastewater; microbial fuel cell; temperature; DGGE

全世界每年均会产生大量的啤酒废水. 以我国为例, 2002 年啤酒废水的排放量为 2.7 亿 m³, 占全国工业废水排放总量的 1.3%. 啤酒废水主要由浸麦水、糖化排出的洗槽水、酿造洗罐水、包装洗瓶水和麦汁过滤冷却水组成, COD 一般在 2 000 ~ 4 000 mg/L, 直接排放会造成环境污染^[1]. 目前, 国内外鲜见普遍采用生物法处理啤酒废水. 常用的方法有升流式厌氧污泥床(UASB)^[2,3]、序批式好氧反应器(SBR)^[4]、淹没式膜生物反应器(MBR)等^[5]. 不论是好氧处理过程还是厌氧处理过程, 这些废水处理工艺都是耗能的.

微生物燃料电池(MFC)是一种利用微生物的催化作用, 将燃料中的化学能转化为电能电化学装置^[6]. 阳极表面的微生物能够将电子从底物中转移出来, 并通过外电路传导到阴极. 与此同时, 阳极产生的质子扩散到阴极表面. 在阴极, 电子、质子和氧

气(或者其他氧化剂)反应生成水(或其他的氧化产物), 从而完成一个生物催化的电化学反应^[7]. 2004 年, 美国宾夕法尼亚州立大学的 Logan^[8]首次将微生物燃料电池应用于废水处理, 不但能够大大减小水处理过程的能量输入, 而且能够在处理废水的同时获得电能. 此后的研究表明, 诸如生活污水、猪粪废水、屠宰废水和谷类食品废水等都可以在 MFC 中得到处理, 并输出 146 ~ 371 mW/m² 的电能^[9~14].

本课题组的前期实验表明, 啤酒废水可以作为 MFC 的底物^[15]. 与普通的厌氧生物处理技术一样, MFC 的性能受到很多因素的影响. 温度是其中一个重要方面. Liu 等^[16]的研究表明, 当运行温度从 32℃

收稿日期: 2007-11-01; 修订日期: 2008-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578050, 50638020)

作者简介: 王鑫(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池理论与技术, E-mail: wangxin5601@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yujief@hit.edu.cn; yujief@yahoo.com

降低到 20℃时,输出功率降低 9%。此外,Jong 等^[17]以模拟废水为底物,在 55℃条件下驯化出产电菌群并做了群落分析,发现高温下阳极优势菌群与报道的常温 MFC 不同,MFC 的功率输出达到 $(1\,030 \pm 340)\text{ mW/m}^2$ 。因此,温度是影响 MFC 性能的一个重要的环境因素。本研究考察了温度对以啤酒废水为底物的 MFC 性能的影响。

1 材料与方法

1.1 MFC 反应器及电极材料

本实验采用空气阴极单室微生物燃料电池^[18~21]。反应器阴阳极工作面积均为 7 cm²,两极间距 4 cm,容积 28 mL。阴极的制作方法采用 Cheng 等^[18]的方法进行,其阴极与溶液接触的一侧载有 0.35 mg/cm²的碳载铂催化剂(E-TEK),另外一侧与空气相通,涂有 PTFE(Dupont)防水层。正常产电情况下,外电阻恒定为 1 000 Ω。

1.2 底物成分

啤酒废水取自啤酒废水处理调节池(哈尔滨啤酒厂)。如表 1 所示,该废水具有高 BOD、高 COD 和低氨氮的特点。采集的废水贮存在 4℃的冰箱中。直接向啤酒废水中加入如下试剂(每 L 废水中):KCl 0.13 g; NaH₂PO₄·2H₂O 3.32 g; Na₂HPO₄·12H₂O 10.32 g; NH₄Cl 0.31 g 配成 50 mmol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS),作为 MFC 的底物。

表 1 啤酒废水水质

Table 1 Characteristics of beer wastewater

参数	数值
pH	6.5 ± 0.2
COD/mg·L ⁻¹	2 250 ± 418
BOD/mg·L ⁻¹	1 340 ± 335
TOC/mg·L ⁻¹	970 ± 156
NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	54 ± 14
磷酸盐/mg·L ⁻¹	50 ± 35
总悬浮固体/mg·L ⁻¹	480 ± 70

1.3 反应器接种和运行

在 30℃的恒温房间中,以含有 PBS 的啤酒废水作为底物和菌种来源,同步启动 2 台构型相同的空气阴极 MFC。当电池电压降低到 50 mV 以下时,更换底物,并记作下一个周期。当 2 台 MFC 的输出电压均达到稳定(连续 2 个周期),将其中的 1 台转移到 20℃的恒温房间中。

1.4 分析方法

用数据采集卡(PISO-813,泓格科技)测量电池电压。测量得到的数据每 0.5 h 记录 1 次,储存在电

脑中。通过在 50~50 000 Ω 之间改变外接电阻,每个阻值稳定 30 min,获得各个电池的极化曲线。

采用 DGGE 方法研究电极表面微生物群落变化。DGGE 实验方法包括以下步骤。①样品预处理:在超净工作台上,将不同的电极微生物膜分别刮下,用 PBS 缓冲液清洗离心 3 次。②基因组 DNA 提取和纯化:使用 TaKaRa 公司的基因提取试剂盒对样品进行基因组 DNA 提取及纯化。电泳分析在 Bio-Rad 公司的 Sub-cell[®].GT. Agarose Gel Electrophoresis Systems 上进行。③PCR 扩增:用梯度 PCR 仪进行基因扩增。引物为细菌的 16S rDNA 的 V3 区通用引物:P1:5' > CGCCCGCCGCGCGCGCGCGGGCGGGCGGGGGGCAC-GGGGGGCAGCAGCCGCGGTAATAC < 3'; P2:5' > CC-GTCAATTCCTTTGAGTTT < 3'。④变性梯度凝胶电泳(DGGE):使用梯度混合装置(Bio-Rad, USA),制备 8%的聚丙烯酰胺凝胶,变性剂浓度从 30%~70%。在 150 V 的电压下,60℃电泳 6.5 h。电泳结束后,对凝胶进行银染。将染色后的凝胶用透射扫描仪(UMAX PowerLook 1000)获取图像。

COD 的测定依照标准方法进行^[22]。

1.5 计算方法

电路中的电流(I)用欧姆定律计算: $I = U/R$ 。电流密度 $j = I/A$, A 为电极工作面积。电池的功率输出 $P = U^2/R$, 功率密度 $q = P/A$ 。库伦效率(CE)计算公式如下:

$$CE = \frac{M \int_0^T I dt}{nVF(COD_0 - COD_T)} \quad (1)$$

式中, M 为氧气的分子量(32), t 为时间, I 为 t 时刻的电流, T 为周期时间, n 为每摩尔氧气转移的电子数(4), V 为反应器容积, F 为法拉第常数(96 487 C/mol)。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下 MFC 的运行情况

经过 4 个周期(235 h)后,2 台啤酒废水 MFC 启动完成(1 000 Ω),最高电压达 460 mV(图 1)。在稳定运行 400 h 后,将其中 1 台 MFC 转移至 20℃环境中,发现负载电压有所降低,电压降低到 415 mV,下降了 9.8%。

从图 1 中可以看出,温度降低虽然最高输出电压降低,但每个周期的运行时间从 65 h 增加到了 74 h。因此,2 台 MFC 的库伦效率并没有下降,分别为 16%(30℃)和 15%(20℃),COD 的去除效率分别为

87%(30℃)和 85%(20℃). 可见, 温度降低, 虽然在额定阻值下(1 000 Ω), MFC 的输出电压降低, 但库伦效率和 COD 去除率变化不大. 一般来讲, 对普通的厌氧处理或好氧处理, 温度从 30℃ 下降至 20℃, COD 去除率下降 60% ~ 80%^[23]. 可见温度改变对 MFC 反应器处理废水效率的影响较小.

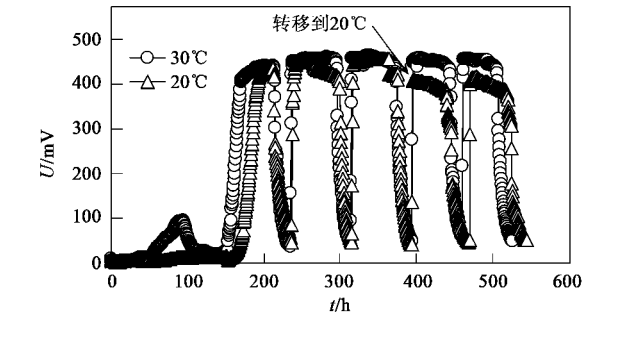


图 1 2 台 MFC 的启动过程电压输出

Fig. 1 Voltage outputs of two MFCs during set up

2.2 温度对 MFC 输出功率的影响

2 台 MFC 在不同温度下的功率密度曲线见图 2. 可以看出, 30℃ 下最大输出功率为 483 mW/m² (12 W/m³). 当温度降低到 20℃ 时, 最大输出功率降低到 435 mW/m² (11 W/m³), 降低了 10%. 电极电位(p)的变化情况如图 3 所示. 温度降低, 阴阳两极的电势均降低. 其中阴极电势的变化大于阳极(图 3), 说明温度降低主要对阴极造成影响. 这个结论和 Liu 等^[16]用葡萄糖作底物得到的结论是相同的.

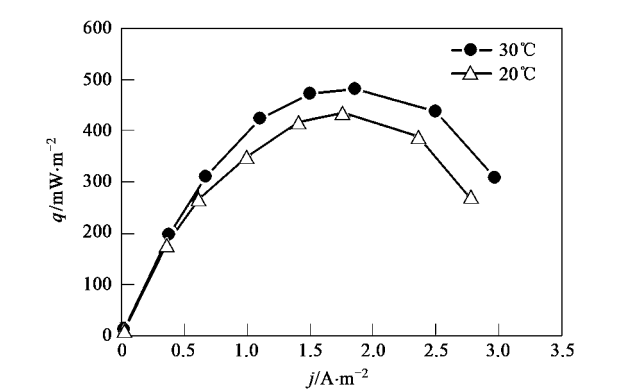
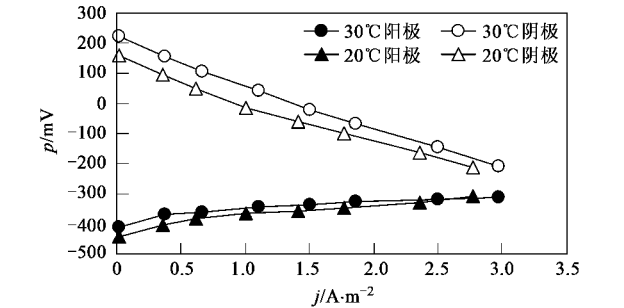


图 2 不同温度下 MFC 的功率密度曲线

Fig. 2 Power density curves of MFCs operated under different temperature

对于阴极发生的电化学反应, 由阿伦尼乌斯公式可知, 反应速率 k 与温度有关. 一般而言, 温度越低, 化学反应速率越慢, 因此阴极的过电势越高, 电势越低. 但不同的是, 阳极电势随温度的降低略有降

低. 由能斯特方程可知, 温度降低, 电池的电动势降低. 在本实验中, 温度从 30℃ 下降到 20℃, 电池开路电压下降了 33 mV, 而阴极电势下降了 63 mV. 可见, 阳极电势的下降提高了 20℃ 下 MFC 的电动势, 这可能是在阴极电势大幅度降低的情况下, 阳极微生物群落为获得更多的能量, 适应外界环境的改变而采取的一种策略. 正是由于阳极的这种特性, 当运行温度降低时, MFC 的性能变化与普通的厌氧生物处理过程相比较小.



饱和甘汞电极作参比电极

图 3 不同温度下 MFC 的电极电位变化

Fig. 3 Electrode potentials of MFCs operated at 20 and 30 °C

2.3 温度变化对 MFC 中微生物群落的影响

为了考察温度对阳极生物相的影响, 本研究做了不同温度下 MFC 半饱和和速率常数的测定. 先前的研究表明, 外接一定阻值, 在不同底物浓度下, MFC 的功率输出符合莫诺德饱和和动力学方程^[10] [方程 (2)]:

$$P = P_{\max} S / (K_s + S) \quad (2)$$

式中, P 为功率输出, S 为底物的 COD 浓度.

本实验中, 将啤酒废水稀释至不同浓度, 加入 50 mmol/L 的 PBS, 记录 1 000 Ω 负载的功率输出. 如图 4 所示, 理论最大输出功率($P_{\max}$)分别为 454.31 mW/m² (30℃, $R^2 = 0.919$)和 439.08 mW/m² (20℃, $R^2 = 0.925$); 半饱和速率常数(K_s)分别为 228 mg/L

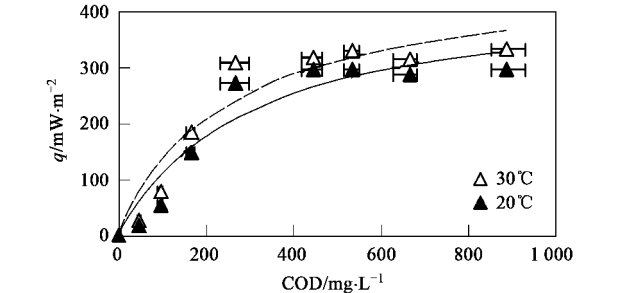
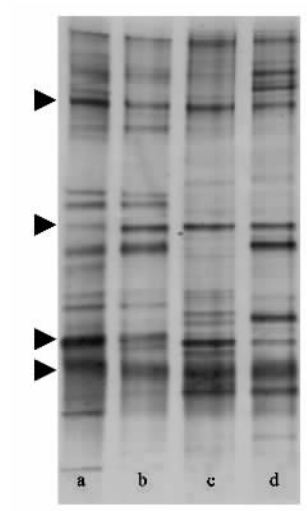


图 4 不同温度下 MFC 功率的莫诺形式方程的拟合

Fig. 4 Monod kinetics of MFCs operated at 20 and 30 °C

(30℃, $R^2 = 0.919$)和 293 mg/L(20℃, $R^2 = 0.925$). 可见,不同温度下,与微生物相关的半饱和速率常数是不同的.

因此,为了进一步确定 MFC 中生物相的变化情况,本研究在反应器运行的第 30 d 对阳极生物膜和阴极生物膜样品进行 DGGE 分析(图 5).从谱图中可以清晰看到,虽然阳极微生物的种类变化不大,但占优势的菌群已经发生了改变(图 5 中►).这种改变是阳极微生物群落为适应环境温度变化而作的调整.与阳极微生物相比,阴极生物膜种类变化较大.一些种类的微生物在温度变化过程中被淘汰,另外的一些微生物则出现并占据主导.



a、b、c、d 样品分别为 30℃阳极、20℃阳极、
30℃阴极和 20℃阴极

图 5 不同温度下 MFC 阴阳两极生物相 DGGE 谱图

Fig.5 Comparison of bacteria communities in the MFCs operated at different temperature by DGGE

先前的研究认为,阴极的生物膜仅仅起到阻隔氧气的作用^[18].阴极生物膜对空气阴极 MFC 的功率输出没有影响^[24].随着研究的深入,尤其是生物催化阴极的发现^[25],阴极生物膜的作用有待更进一步的研究.

3 结论

(1)本实验考察了不同温度下啤酒废水 MFC 的运行情况.运行温度从 30℃下降到 20℃,最大输出功率从 483 mW/m²下降到 435 mW/m²,降低了 10%. COD 去除率和库伦效率却变化不大.

(2)温度降低对阴阳极电势均有影响,对阴极电势的影响较大.对于阳极,莫诺德方程拟合结果表明,不同温度下与生物相相关的半饱和速率常数 K_s

不同.结合 DGGE 结果发现温度降低,虽然阳极微生物种类变化不大,但优势种群已经改变.

参考文献:

- [1] Vijayaraghavan K, Ahmad D, Lesa R. Electrolytic treatment of beer brewery wastewater [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(20): 6854-6859.
- [2] 韩洪军,徐春艳.升流式厌氧污泥床处理啤酒废水的试验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(4):440-442.
- [3] Parawira W, Kudita I, Nyandoroh M G, et al. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge [J]. Process Biochem, 2005, 40(2): 593-599.
- [4] Wang S G, Liu X W, Gong W X, et al. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technol, 2007, 98(11): 2142-2147.
- [5] 张立秋,封莉,吕炳南,等.淹没式 MBR 处理啤酒废水的净化效能[J].环境科学,2004,25(6):117-122.
- [6] Bennetto H P, Box J, Delaney G M, et al. Redox-mediated electrochemistry of whole micro-organisms: from fuel cell to biosensors [A]. In: Umer AFT, Karube I, Wilson G S. Biosensors fundamentals and applications [C]. Oxford: Oxford University Press, 1987. 291-314.
- [7] Bond D R, Lovley D R. Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes [J]. Appl Environ Microb, 2003, 69: 1548-1555.
- [8] Logan B E. Biological extracting energy from wastewater: biohydrogen production and microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 160A-167A.
- [9] 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.
- [10] Min B, Kim J R, Oh S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. Wat Res, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [11] Heilmann J, Logan B E. Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell [J]. Water Environ Res, 2006, 78(5): 531-537.
- [12] Oh S, 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.
- [13] 尤世界,赵庆良,姜珺秋.废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究[J].环境科学,2006,27(9):1786-1790.
- [14] He Z, Wagner N, Minteer S D, et al. An upflow microbial fuel cell with an internal resistance by impedance spectroscopy [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 5212-5217.
- [15] Feng Y J, Wang X, Logan B E, et al. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells [J]. Appl Microbiol Biot, 2008, 78(5): 873-880.
- [16] 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: 5488-5493.
- [17] Jong B C, Kim B H, Chang I S, et al. Enrichment, performance,

- and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 6449-6454.
- [18] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. *Electrochem Commun*, 2006, **8**(3): 489-494.
- [19] Liu H, Cheng S, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 658-662.
- [20] 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]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(14): 4040-4046.
- [21] Zuo Y, Maness P C, Logan B E. Electricity production from steam-exploded corn stover biomass [J]. *Energy Fuel*, 2006, **20**(4): 1716-1721.
- [22] Franson M A. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [M]. (20th Edition). USA: American Public Health Association, 1998. 5-13-5-18.
- [23] Grady C P L, Daigger G T, Lim H C. *Biological Wastewater Treatment* [M]. (2nd Edition) USA: New York Marcel Dekker, Inc, 1998. 593-595.
- [24] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 364-369.
- [25] Clauwaert P, van der Ha D, Boon N, *et al.* Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(21): 7564-7569.

欢迎订阅 2009 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发刊,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国工程索引 EI;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2009 年为大 16 开本,70 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 0205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn