

利用玉米浸泡液产电的微生物燃料电池研究

卢娜^{1,2}, 周顺桂², 张锦涛^{1,2}, 倪晋仁^{1*}

(1. 北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 广东省生态环境与土壤研究所广东省农业环境治理综合实验室, 广州 510650)

摘要:以玉米淀粉生产过程中的浸泡液(玉米浸泡液)作为接种液和基质, 利用“三合一”膜电极的单室空气阴极微生物燃料电池进行试验, 采用在线监测电压和废水分析方法对产电功率和化学需氧量(COD)、氨氮进行测定, 探讨高 COD、高氨氮有机废水产电及废水处理的可行性。结果表明, 经过 94 d(1 个周期)的连续运行(固定外电阻为 1 000 Ω), 17 d 时输出电压达到最大(525.0 mV), 稳定期最大输出功率可达 169.6 mW/m², 此时电池相应的电流密度为 440.2 mA/m², 内阻约为 350 Ω , 开路电压 619.5 mV; 但燃料电池电子利用效率较低(库仑效率为 1.6%); 1 个周期结束时浸泡液的 COD 去除率达到 51.6%, 氨氮去除率 25.8%。本试验利用玉米浸泡液成功获得电能, 同时对浸泡液有效地进行了处理, 为其资源化利用提供新途径。

关键词:微生物燃料电池; 玉米浸泡液; “三合一”膜电极; 产电

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0563-05

Electricity Generation from Corn Steepwater Using Microbial Fuel Cell Technology

LU Na^{1,2}, ZHOU Shun-gui², ZHANG Jin-tao^{1,2}, NI Jin-ren¹

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Corn steepwater containing 49 732.2 mg/L of chemical oxygen demand (COD) was used as fuel for a membrane electrode assembly microbial fuel cell (MEA-MFC), which could generate electricity and treat the wastewater at the same time. During a batch experiment of 94 days with a fixed 1 000 Ω external resistance, the maximum voltage output of 525.0 mV and power density of 169.6 mW/m² were obtained after 17 days, corresponding to the current density, internal resistance and open voltage of 440.2 mA/m², 350 Ω and 619.5 mV, respectively. However, data showed that the coulombic efficiency was only 1.6%, suggesting very limited COD was utilized for electricity generation. At the conclusion of the test, the removals of COD and ammonia-nitrogen were achieved 51.6% and 25.8%, respectively. This study demonstrates that corn steepwater can be used for power generation in MFC with simultaneous accomplishments of wastewater treatment, providing a novel approach for the safe disposal and recycle of corn steepwater.

Key words: microbial fuel cell(MFC); corn steepwater; assembly membrane electrode; power generation

玉米浸泡液是湿磨法生产玉米淀粉的原料浸泡工序^[1]中产生的中间废水。由于浸泡工序玉米籽粒中可溶性成分的溶出, 使浸泡液中含有大量有机物, 如残余淀粉、葡萄糖、果糖等碳水化合物、蛋白质、有机酸、油脂以及无机盐等^[2], COD 往往在 10 000 mg/L 以上。玉米浸泡液中有机物浓度高、产量大, 若直接排入综合废水处理系统会大大增加废水处理负荷及成本; 另一方面, 玉米浸泡液中的有机物大多可以回收利用, 具有显著的资源化潜力。国内外常用的浸泡液资源化技术有以下 3 种: ①蒸发浓缩制玉米浆; ②提取植酸; ③以浸泡液为主要原料发酵生产单细胞蛋白^[3,4]。但上述方法存在产品附加值较低、市场相对饱和等缺陷。此外, 作为发酵原料也可生产其它附加值更高的产品, 如制备苏云金芽孢杆菌微生物杀虫剂^[5]等, 但利用有限, 故寻求新型高附加值的资源化处置技术十分必要。

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是利用微生物将燃料中的化学能直接转化为电能的理想产电装置^[6,7], 与常规燃料电池相比, 它以产电微生物代替昂贵的化学催化剂, 且燃料来源非常广泛。Liu 等^[8~11]提出了利用 MFC 在生物处理污水的同时获得电能, 为有机污水的低成本处理提供了新思路, 近年来受到广泛关注^[12,13]。然而, 目前研究者多以人工配水为基质探讨废水的产电效果, 如葡萄糖配水^[14]、乙酸配水^[15]等。即便是实际废水, 其 COD 浓度也较低^[8,16]。玉米浸泡液的 COD、氨氮高达 4 × 10⁴ mg/L 和 3 × 10³ mg/L 左右, 作为 MFC 的基质在国内尚鲜见报道, 且如此高浓度有机废水用于 MFC 产电也

收稿日期: 2008-04-02; 修订日期: 2008-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777013); 广东省自然科学基金项目(07006759)

作者简介: 卢娜(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为废弃物资源化处理和污染控制, E-mail: luna@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

鲜有研究.本研究即利用“三合一”膜电极(即阳极、质子交换膜和阴极三者热压在一起)的单室微生物燃料电池,以玉米浸泡液作为接种液和基质,探讨了高 COD、高氨氮有机废水处置和产电的可行性,以为浸泡液的资源高值化利用提供一新途径.

1 材料与方法

1.1 供试玉米浸泡液

取自山东某淀粉厂玉米浸泡段工序,该厂此工艺采用亚硫酸作为浸泡剂,浸泡时间为 48~62 h,温度为 $(52\pm0.5)\sim(54\pm0.5)^{\circ}\text{C}$.采回后置于 4°C 冰箱中保存.经测定^[11],该浸泡液含固率 2.5%, $\text{pH}=6.5$,电导率 $19\,500\,\mu\text{S}/\text{cm}$,化学需氧量(COD) $49\,732.2\,\text{mg}/\text{L}$,氨氮 $2\,874.5\,\text{mg}/\text{L}$.分析可见,浸泡液中有有机质等营养物质丰富,可为微生物生长提供充足碳、氮源.本试验中,浸泡液不添加任何营养物和微量矿物元素,调节 pH 于 7.2 左右,充入 $\text{N}_2\text{-CO}_2(80:20)$ 混合气吹脱氧气 30 min 后用于 MFC 测试.

1.2 MFC 构造及运行

试验 MFC 采用“三合一”膜电极的单室结构,如图 1 所示.阳极室为一矩形有机玻璃容器,总容积 $528\,\text{mL}(12\,\text{cm}\times4\,\text{cm}\times11\,\text{cm})$,1 个侧面开窗口,嵌入“三合一”膜电极.电极材料均为碳纸,尺寸 $5\,\text{cm}\times5\,\text{cm}$,阳、阴极有效投影面积分别为 $25\,\text{cm}^2$ 和 $17\,\text{cm}^2$,阴极载催化剂铂,载铂量 $1.12\,\text{mg}/\text{cm}^2$;阳极面对阳极室,与质子交换膜(Nafion 117, Dupont)、阴极热压成一体,阴极直接暴露于空气中.外电路接 $1\,000\,\Omega$ 负载电阻,除测定极化曲线外,保持外电阻不变.输出电压由 16 通道信号采集器(AD8223,北京瑞博华控制技术有限公司)自动采集存储,每隔 2 min 记录 1 次.甲烷(CH_4)气体收集装置与阳极室相连,量筒中装满 NaOH 溶液以去除 CO_2 的影响.MFC 采用间歇方式运行,运行温度维持在室温 $(30\pm2)^{\circ}\text{C}$.

1.3 分析项目与方法

水质指标测定:COD、氨氮均按照文献[17]规定方法测定,COD 采用重铬酸钾法,氨氮采用纳氏试剂光度法.

电化学特性测定与计算:输出电压 U 由信号采集器自动记录,电流 I 由欧姆定律 $I=U/R$ 计算, R 为外电阻($1\,000\,\Omega$);功率密度 $P=IU/A$, A 为阳极面积(m^2);内阻通过极化曲线进行估算,由欧姆定律知,输出功率最大时内阻等于外电阻.

库仑效率 $\eta=C_p/C_T\times100\%$,式中, C_p :实际收

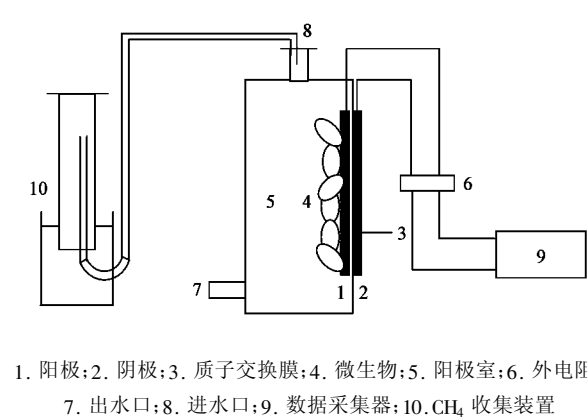


图 1 MFC 系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the microbial fuel cell

获电量(C),由电流对时间积分得到 $C_p=\int Idt$;
 C_T :去除 COD 理论产电量(C), $C_T=FbV\Delta\text{COD}/32$;
 F :法拉第常数, $96\,485\,\text{C}/\text{mol}$; b :单位 COD 理论产生电子数,按每摩尔 COD 产生 4 mol 电子计算; V :浸泡液体积(L); ΔCOD :试验前后浸泡液 COD 变化(mg/L).

产 CH_4 耗电量 $Q=nb_1F$,式中, n : CH_4 摩尔数(mol),由理想气体状态方程 $n=VT_0/V_0T$ 获得;
 V : CH_4 体积(L); $T_0=273.15\,\text{K}$, $V_0=22.4\,\text{L}/\text{mol}$;
 T :试验温度(K),该试验中 $T=303.15\,\text{K}$; b_1 :单位 CH_4 消耗电子数(mol),按每摩尔产 8 mol 电子计算^[18].

由变阻箱改变外电阻($0\sim1\,000\,\Omega$),测得 MFC 不同外电阻时的输出电压,求得输出功率,绘制极化曲线.

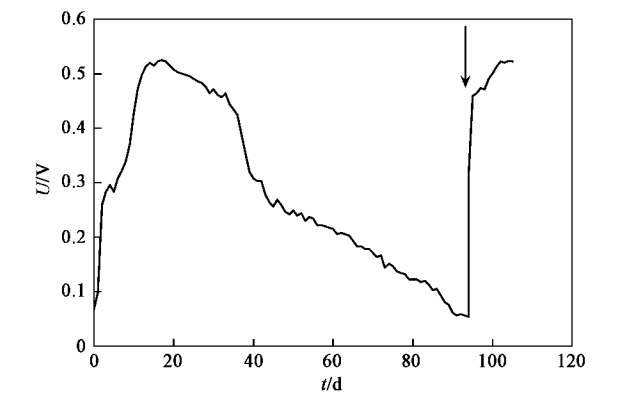
电极电势由电化学分析仪测定,采用三电极体系,以 Pt 棒($\phi=1\,\text{mm}$)为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, $1\,\text{mol}/\text{L}$ 的 KOH 为电解液.重复测量 3 次取平均值.测量前电极以 $0.1\,\text{mol}/\text{L}$ 的 HCl 和 NaOH 溶液各浸泡 1 h,去除杂质和附着的生物膜.

2 结果与讨论

2.1 产电特性

试验 MFC 连续运行 105 d,包括 1 个完整的微生物驯化及产电周期($0\sim94\,\text{d}$),94 d 时更换玉米浸泡液,继续运行 11 d.输出电压随时间变化曲线如图 2 所示.输出电压变化可分为上升期($1\sim9\,\text{d}$)、稳定期($10\sim36\,\text{d}$)及下降期($37\sim94\,\text{d}$)3 阶段,最大输出电压 $525.0\,\text{mV}$,出现在 17 d 左右,当输出电压降至 $53.7\,\text{mV}$ 时表示该周期结束.

电压上升期为电池启动过程,实际上是阳极微生物富集驯化过程,适应电场环境的产电微生物优于其它种群而得到富集生长.稳定期可持续约 1 个月,明显长于以单一碳源有机物为基质的电池^[19],可见,有机含量浓度高、内含物种类多样的玉米浸泡液作为 MFC 的基质可维持较长时间的较高电压输出,这具有重要实际意义.输出电压下降期较为缓慢,历时亦较长.



图中箭头表示底物更换
图 2 输出电压随时间变化

Fig.2 Voltage output during operating period of MFC

周期结束时更换基质,发现输出电压迅速上升至上一周期的最高水平,并仍有上升趋势,这与第 1 周期逐步上升期明显不同.此现象说明,电能输出不受液相基质中悬浮微生物的影响,而是归功于吸附生长在阳极表面的细菌,该结果与 Bond 等^[20]的结论相吻合,说明产电微生物的富集过程,实际上是电极表面生物膜形成的过程,是电极对产电微生物选择的结果.生物膜的形成对于 MFC 的性能至关重要.

在第 1 周期中,当 MFC 的电压输出稳定并处于最高值附近时,改变外电阻(0 ~ 1 000 Ω),记录输出电压的变化,得到一系列电压-外阻值,计算得出功率密度,绘制极化曲线如图 3 所示,此时的开路电压为 619.5 mV.外电路电阻对 MFC 产能有影响,随着外电阻增加,电池输出电压逐渐增大,但增长速率逐渐减慢,电池输出功率则先增大后减小,存在一峰值.由图 3 看出,当外阻为 350 Ω 时,输出功率密度最大,达到 169.6 mW/m²,此时电池相应的电流密度为 440.2 mA/m².由欧姆定律可知,电池输出功率最大时外阻等于内阻,得到 MFC 在稳定输出时内阻约为 350 Ω .

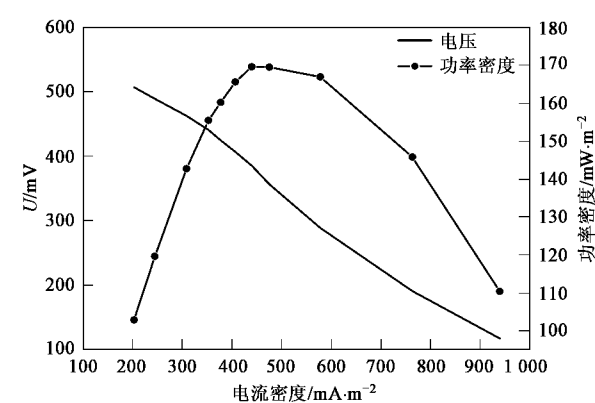


图 3 MFC 稳态下的极化曲线

Fig.3 Polarization curve of MFC under steady state

库仑效率即电子回收率,表示转化为电能的 COD 占 COD 总消耗量的比例.MFC 中基质生物氧化产生的电子主要有 4 个去向:①微生物自身生长需要;②转化成电流;③参与发酵产甲烷反应过程;④被基质中氧化态物质消耗,及其他一些不可知过程.提供微生物生长的 COD 包含于出水 COD 中,故试验始末 COD 变化主要由后 3 者引起.表 1 列出了 1 个周期结束时基质中电子的转移分配,计算得到库仑效率为 1.6%,表明玉米浸泡液中仅有极少量 COD 被有效地转化为电能.图 4 为 1 个周期中 CH₄ 产量,可见前期 CH₄ 产量较大,随乙酸等的消耗逐渐降低直至趋近于 0.整个周期共收集 CH₄ 气体 314 mL,由理想气体状态方程可知,用于产生 CH₄ 消耗的电子比率为 7.2%,计算得到被基质中氧化态物质消耗及其它过程消耗的电子比率约占 91.2%.推断基质中的氧化态物质消耗电子的现象在 MFC 中较为突出,这可能是造成库仑效率低下的主要因素.分析原因:一方面,浸泡液成分复杂,含有的 NO₃⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 等氧化态物质可作为电子受体,特别是玉米浸泡段工序采用亚硫酸作为浸泡剂,使得 SO₃²⁻ 大量存在,消耗大量电子;另一方面,阴极直接与空气接触,空气中的氧分子透过膜电极扩散至阳极室,导致部分有机物被微生物以兼氧和好氧呼吸消耗,降低了库仑效率.为提高库仑效率,可添加一些抑制剂,如钼酸盐可抑制 SO₄²⁻ 作为电子受体^[21]、2-溴乙烷磺酸盐抑制产甲烷菌的生长^[22]从而阻碍发酵过程的进行,改善阴极材料及构造以减少氧向阳极的扩散等等.库仑效率低是实际废水 MFC 普遍存在的问题, Park 等^[23]以淀粉废水为燃料的 MFC 电子回收率仅为 0.04%, Liu 等^[8]用生活污水产电的回收率略高,但也仅在 3% ~ 12%.

表 1 MFC 在 1 个周期结束时浸泡液中电子转移分配
Table 1 Distribution of electron equivalents in the MFC at the end of the cycle

项目	组分	COD/mg·L ⁻¹	电量/C	电子消耗率/%
进水 COD		49 732.2	263 260.8	—
出水 COD	SCOD	24 078.0	127 458.6	—
	悬浮生物物质 附着生物物质			
ΔCOD	产电	25 654.2	2 113.7	1.6
	产甲烷		合计 135 801.2 9 749.3	7.2
	被氧化态物质及其它消耗		123 938.2	91.2

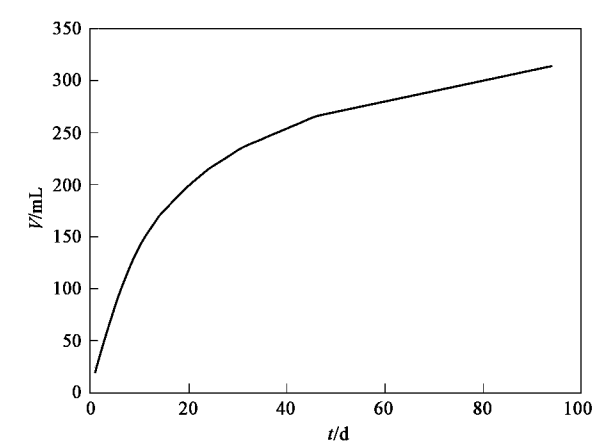


图 4 1 个周期中 CH₄ 气体产量变化
Fig.4 CH₄ gas volumes produced in total cycle

2.2 废水处理效果

图 5 显示了 MFC 第 1 周期玉米浸泡液进水和出水的 COD、氨氮变化. 经过 94 d 的产电过程, COD 和氨氮去除率分别为 51.6% 和 25.8%, 可见, 以浸泡液为基质的空气阴极 MFC 在获得电能(最大功率密度 169.6 mW/m²)的同时, 降低了废水的 COD 和氨氮浓度.

周期结束时浸泡液 COD 去除率在 50% 左右, 表明基质中仍有大量有机物未被利用, 而此时输出电压已降至 53.7 mV. 一般来说, 输出电压降低的原因

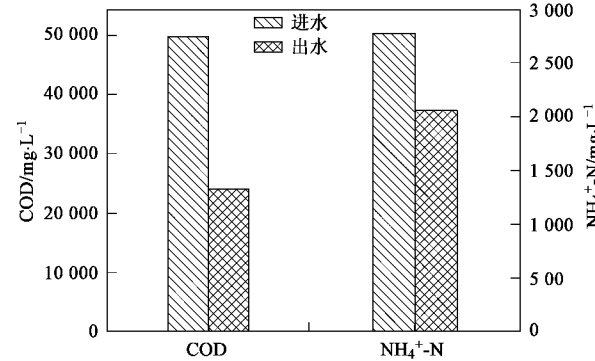


图 5 进、出水 COD 及氨氮变化
Fig.5 Amounts of COD and NH₄⁺-N removed

有: ①基质中有机质减少^[24]; ②MFC 性能降低. 本试验中, 首先, 浸泡液中仍有 48.6% COD 未被利用, 其中不排除存在一些难生物降解、不能被微生物氧化并有效利用的有机物, 但含量较少, 可见有机质减少并不是主要原因, 因此, MFC 性能的下降较大程度上导致了电压的降低.

MFC 性能的影响因素很多, 一方面是产电微生物, 图 2 显示周期结束时更换基质, 输出电压迅速上升, 且趋势好过前一周, 说明微生物的产电能力在更换基质后快速恢复, 不影响电压的输出; 另一方面是电极本身变化, 图 6 为稳定期(17 d)和下降期(60 d)测极化曲线时电压随电流的变化, 显示开路电压明显下降, 说明电极的活性可能发生变化, 测定 1 个周期始、末电极材料本身(未附菌)电势进行验证, 阳极分别为 -0.089 V 和 0.105 V, 阴极为 0.778 V 和 0.713 V, 可见经历较长时间应用, 电极固有电势均有所变化, 性能降低, 阳极电势的上升与阳极液成分、pH 变化等影响密不可分, 而阴极的下降主要是催化剂 Pt 的损失, 如脱落、中毒; 再一方面就是电池内阻, 为确定电池内阻的变化, 试验测定了输出电压下降期电压较稳定时(60 d)的极化曲线, 发现在外电阻为 600 Ω 时得到最大功率密度为 14.6 mW/m², 根据欧姆定律, 此时电池内阻约为 600 Ω. 可见, MFC 从稳定期到下降期过程中, 内阻大幅增加(由 350 Ω 增至 600 Ω). 在图 6 中由 $U = \epsilon - Ir$ (ϵ 为电动势, V ; r 为内阻, Ω) 可知, 斜率近似表示电池内阻, 可以更直观的看到内阻的增加. 电池内阻的增大可能是造成输出降低的重要原因, 造成内阻增大的因素较为复杂, 生物膜的老化, 质子交换膜的退化, 内部环境(如 pH)的变化等, 此外观察发现, 随试验进行阴极上有生物生长, 且有少量盐析出, 这会降低质子的传递和阴极氧的有效附着^[25], 从而增大了电池内阻.

本试验中 MFC 的阳极面积有限, 附着在阳极表面的有效产电微生物量较少, 故需要较长的水力停留时间以达到较高的有机物(COD)的去除. 为解决

这一局限性,本实验室今后将在以下 2 方面进行改进:①降低浸泡液基质 COD 浓度,考虑将废水稀释适当倍数用于试验,以保证出水 COD 较低;②改变阳极材料、形式,拟用颗粒碳填充阳极室作为阳极以增加有效表面积,从而提高有效生物量,达到较理想的处理效果.

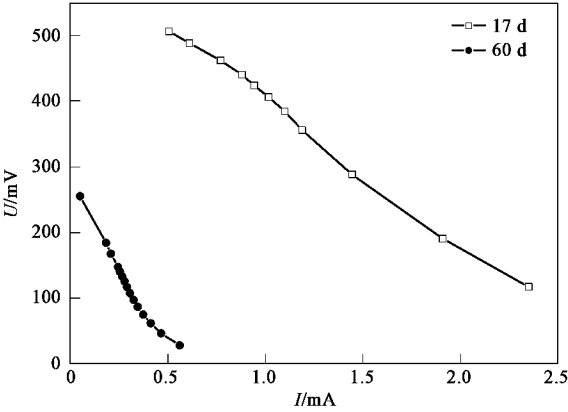


图 6 稳定期(17 d)和下降期(60 d)电压随电流变化

Fig.6 Voltages as a function of current after 17 d and 60 d

3 结论

(1) 以玉米浸泡液作为接种液和基质,构建“三合一”膜电极的单室空气阴极 MFC 是可行的.经过 94 d 完整周期运行,最高输出电压可达 525.0 mV,最大功率密度达到 169.6 mW/m²,电池相应的电流密度为 440.2 mA/m²,内阻约为 350 Ω,开路电压 619.5 mV;电池库仑效率为 1.6%.

(2) 周期结束时浸泡液 COD 和氨氮去除率分别为 51.6%和 25.8%.

(3) MFC 运行过程中,电极材料性能会降低,本身电势发生变化,且电池内阻会有所增加,导致了输出电压的降低.

参考文献:

[1] Templin T L, Johnston D B, Singh V, *et al.* Membrane separation of solids from corn processing streams [J]. *Biore Technol*, 2006, **97** (13): 1536-1545.

[2] Rausch K D, Thompson C I, Belyea R L, *et al.* Characterization of light gluten and light steep water from a corn wet milling plant [J]. *Biore Technol*, 2003, **90**(1): 49-54.

[3] Dennis J O, James C C. Recovery of lysine from corn steepwater [J]. *Cereal Chem*, 1999, **76**(6): 949-952.

[4] Emtiazi G, Etemadifar Z, Tavassoli M. A novel nitrogen-fixing cellulolytic bacterium associated with root of corn is a candidate for production of single cell protein [J]. *Biomass Bioenerg*, 2003, **25**(4): 423-426.

[5] 卢娜,周顺桂,常明,等.利用玉米浸泡液制备苏云金杆菌生物杀虫剂[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(12): 1978-1983.

[6] Park D H, Zeikus J G. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, **81**(3): 348-355.

[7] Gil G C, Chang I S, Kim B H, *et al.* Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Biosens Bioelectron*, 2003, **18**(4): 327-334.

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

[9] 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.

[10] Min B, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(21): 5809-5814.

[11] Logan B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation [J]. *Water Sci Technol*, 2005, **52**(1-2): 31-37.

[12] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cell: novel biotechnology for energy generation [J]. *Trends Biotechnol*, 2005, **23**(6): 291-298.

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

[14] 尤世界,赵庆良,姜秋.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.

[15] 梁鹏,范明志,曹效鑫,等.填料型微生物燃料电池产电特性的研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 512-517.

[16] Rodrigo M A, Camizares 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] American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1985.324-391.

[18] Lee H S, Parameswaran P, Kato-Marcus A, *et al.* Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates [J]. *Water Res*, 2008, **42** (6-7): 1501-1510.

[19] Liu H, Cheng S A, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 658-662.

[20] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2003, **69**(3): 1548-1555.

[21] Rabaey K, Clauwaert P, Aelterman P, *et al.* Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(20): 8077-8082.

[22] Kim J R, Min B, Logan B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2005, **68**: 23-30.

[23] Park H S, Kim B H, Kim H S, *et al.* A novel electrochemically active and Fe (Ⅲ)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell [J]. *Anaerobe*, 2001, **7**: 297-306.

[24] 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): 1253-1257.

[25] Liu H, Cheng S A, Huang L P, *et al.* Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2008, **179** (1): 274-279.