

以吡啶和葡萄糖为燃料的 MFC 产电特性研究

张翠萍¹, 王志强², 刘广立^{1*}, 骆海萍¹, 张仁铎¹

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要:不同类型的有机物对 MFC 的产电性能有不同的影响, 通过构建填料型 MFC, 以吡啶和葡萄糖为混合燃料, 以铁氰化钾为电子受体, 对有机物在 MFC 中的降解以及产电性进行研究. 结果表明, 外阻为 1 000 Ω 的条件下, MFC 的最大输出电压随着葡萄糖浓度的降低而降低, 当吡啶初始浓度为 500 mg/L, 葡萄糖浓度分别为 500、250、100 mg/L 时, 运行周期逐渐缩短, 分别为 49.5、25.7、25.2 h; 最大体积功率密度为 48.5、36.2、15.2 W/m³, 最高电压为 623 mV. MFC 可实现对吡啶的高效降解, 24 h 内吡啶去除率高达 95%, 但葡萄糖的浓度对吡啶的降解速率影响不大; 高浓度吡啶存在的条件下对 MFC 利用葡萄糖产电的性能影响不大. 利用 500 mg/L 单一吡啶作为 MFC 的燃料时, 无明显产电现象. MFC 利用吡啶和葡萄糖作为混合燃料时, 可以在实现吡啶降解的同时稳定地向外输出电能.

关键词:微生物燃料电池; 吡啶; 降解; 产电性能

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3089-04

Power Generation from Pyridine and Glucose Using Microbial Fuel Cell

ZHANG Cui-ping¹, WANG Zhi-qiang², LIU Guang-li¹, LUO Hai-ping¹, ZHANG Ren-duo¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Different organics have different effects on the power generation of microbial fuel cell. A packing-type MFC was constructed to investigate organic matter degradation and power generation. Experiments were conducted using an initial pyridine concentration of 500 mg/L with different glucose concentrations (500, 250, and 100 mg/L) as the MFC fuel. Results showed that maximum voltages decreased with the decrease of concentration of glucose and the maximum voltage was 623 mV. The cycle time were 49.5, 25.7, 25.2 h respectively. Correspondingly, the maximal volumetric power densities were 48.5, 36.2, 15.2 W/m³. Pyridine removal rate reached 95% within 24 h using MFC, which was not affected by concentration of glucose. Power generation using glucose was not affected in the presence of high concentration of pyridine. However, the phenomenon of electricity production was not obvious when using 500 mg/L pyridine as sole fuel. The results clearly demonstrated the feasibility of using the MFC to generate electricity when using pyridine and glucose mixture as fuel and simultaneously enhanced pyridine degradation.

Key words: microbial fuel cells (MFC); pyridine; biodegradation; power generation

吡啶(C₅H₅N)是一种典型的难降解含氮杂环化合物, 常见于焦化废水、炼油废水、农药废水中, 水溶性较强, 易污染地下水和土壤, 具有较大的挥发性、毒性和致癌、致畸性. 吡啶在好氧和厌氧条件下均表现为较难降解性^[1,2], 微生物需要经过驯化后才能高效分解. 在国内外还鲜见利用 MFC 技术降解吡啶并回收电能的报道, 若 MFC 在产电的同时可降解吡啶, 则为含吡啶废水的处理提供新的思路和工艺, 这具有较大的实际应用价值.

MFC 可在常温常压下通过细菌氧化有机物或者无机物而产生电能^[3~5]. 近几年来, MFC 的研究发展越来越快, 研究范围已经拓展到各个方面. 目前已有较多关于 MFC 利用多元物质产电的报道, 如碳水化合物(葡萄糖、多元醇等、木质素)^[6~12]等. 2004 年

以来, 也有越来越多的关于利用 MFC 处理实际废水的报道^[13~15]. Huang 等^[16]尝试利用 MFC 处理再生纸制造过程中产生的废水, 发现阳极液的电导率和缓冲能力是限制电能输出的主要因素. 目前, 国内外采用毒性较大的难降解有机物为 MFC 燃料的相关文献较少, 如骆海萍等^[17]以苯酚作为 MFC 的单一燃料时, 苯酚的去除率高达 90%, 获得 9.1 W/m³ 的功率密度. Morris 等^[18]采用单极室 MFC 处理石油类污染

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50608070, 50779080); 广东省环境
污染控制与修改技术重点实验室开发基金项目
(2006K0007); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室
专项基金项目(08K02ESPCT)

作者简介: 张翠萍(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为废水资
源化, E-mail: zcp80@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liugl@mail.sysu.edu.cn

物,对石油类污染物的去除率达到 55% 以上. 本研究通过构建双极室填料型 MFC,对吡啶和葡萄糖作为混合燃料时吡啶在 MFC 中的降解和 MFC 的产电性能进行了分析.

1 材料与方法

1.1 MFC 装置构造

采用双极室填料型 MFC,阳极室和阴极室的总体积均为 27 cm³(9 cm×2 cm×1.5 cm),阴阳室填充石墨颗粒(16~20 目),碳布电极表面积为 18 cm²(9 cm×2 cm),中间用质子交换膜(Nafion 212, Dupont Co., USA)隔开,填充石墨颗粒后阴阳极室有效体积均为 8 mL. 阴极采用 50 mmol/L 铁氰化钾作为电子受体,外电路通过导线与阴阳两室内的碳布(UT70-20, Toray Co., Japan)相连接从而构成回路,外电阻为 1 000 Ω. 阳极液和阴极液经恒流泵(上海琪特分析仪器有限公司, BTI-200)在阴阳室内循环流动,流速为 20 mL/min. MFC 的输出电压由数据采集系统(DTCL-50, 北京数泰公司)采集并输出至计算机,采集频率为每 30 s 一次.

1.2 MFC 的微生物接种与运行

菌源取自广州市猎德污水处理厂好氧和厌氧工艺污泥上清液(1:1 体积比混合),取 200 mL 置于阳极液贮槽内作为 MFC 反应器的接种污泥. 培养阶段,碳源为 1 000 mg/L 葡萄糖,无机盐组成为 4.089 6 g/L Na₂HPO₄, 2.544 g/L NaH₂PO₄, 0.31 g/L NH₄Cl, 0.13 g/L KCl 及微量元素^[19],运行之前阳极贮槽通 15 min N₂ 以达到无氧条件. 以葡萄糖为底物,经过 20 d 之后 MFC 成功启动,最高输出电压稳定在 600 mV 以上的时间约为 9 h,将燃料换为吡啶和葡萄糖的混合溶液,阳极总体积仍为 200 mL. 此后吡啶浓度为 500 mg/L 不变,葡萄糖浓度依次换为 500、250 和 100 mg/L. 定期采样测定吡啶、葡萄糖和 COD. 反应器置于恒温水浴槽,温度(30.0±0.1)℃. 当输出电压降低到 50 mV 时,更换新基质.

1.3 分析和计算方法

吡啶的浓度采用 HPLC 分析(Agilien1100, USA),流动相为甲醇:水=80:20(体积比),流速 1.0 mL/min,进样量 10 μL,色谱柱为 TC-C18 反相柱(ODS, 250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温 25℃,测定波长为 254 nm. 葡萄糖的测定采用蒽酮浓硫酸比色法^[20];COD 为标准分析方法^[21].

库仑效率 E 按照公式^[22]计算:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{R F b \Delta S V} M$$

(1)

式中, U_i 为 t_i 时刻 MFC 输出电压, R 为外电阻, F 为法拉第常数,96 485 C·mol⁻¹, b 为 1 mol COD 所对应的电子数,等于 4 e⁻·mol⁻¹, ΔS 为 COD 去除浓度(g·L⁻¹), V 为使用基质体积(L), M 为氧分子量,等于 32 g·mol⁻¹.

2 结果与分析

2.1 以吡啶和葡萄糖共基质时 MFC 的产电特性

当以 500 mg/L 葡萄糖作为燃料时,获得的最高电压为 625 mV(图 1),运行周期约为 20.2 h. 添加 500 mg/L 吡啶后, MFC 的电压最大值与单一葡萄糖燃料时的最高输出电压接近,约为 623 mV; 产电周期平均为 49.5 h,比未加吡啶相比周期增加 29.3 h.

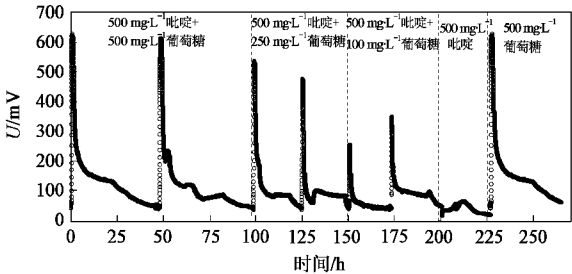


图 1 MFC 的产电特性

Fig.1 Electricity production from MFC

由图 2 可见,以吡啶和葡萄糖共基质时 MFC 连续运行 6 个周期共约 201 h,不同吡啶浓度的条件下连续运行 2 个周期. 当吡啶初始浓度为 500 mg/L,葡萄糖与吡啶浓度之比分别为 1:1、1:2 和 1:5 时, MFC 的产电性能见图 2 所示. 从中可以看出, MFC 可利用吡啶和葡萄糖作为混合燃料产电,随着葡萄糖浓度的减少, MFC 的产电性能也减小,表现在最大输出电压逐渐降低,当葡萄糖浓度为 500 mg/L 时,最大输

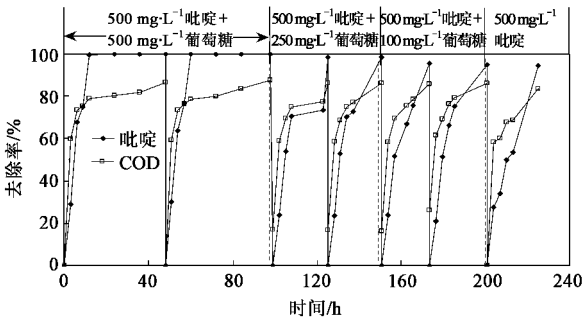


图 2 以葡萄糖和吡啶为混合燃料时 MFC 中有机物的去除率

Fig.2 Removal rates of organics in the MFC using glucose-pyridine mixed substrates

出电压为 623 mV;当葡萄糖浓度为 250 mg/L 时,最大输出电压为 538 mV;当葡萄糖浓度为 100 mg/L 时,最大输出电压仅为 349 mV. MFC 的运行周期随着葡萄糖与吡啶浓度的比例减少而减小,当葡萄糖与吡啶浓度之比为 1:1 时,运行周期平均为 49.5 h,当葡萄糖与吡啶浓度之比为 1:5 时,运行周期平均为 25.1 h. 实验所用浓度范围内,较高浓度的吡啶不会对 MFC 的产电造成影响. 在本实验条件下,当以 500 mg/L 吡啶作 MFC 单一燃料时, MFC 输出电压很低,最高电压低于 70 mV,产电现象不明显.

2.2 MFC 产电过程中对吡啶、葡萄糖以及 COD 的降解效果

以葡萄糖和吡啶为混合燃料时, MFC 阳极室中吡啶和 COD 的浓度随时间的变化见图 2,吡啶和葡萄糖的降解效果见表 1. 试验结果表明,在不同浓度配比下 COD 的去除率达到 81.4% ~ 86.7%. 从表 1 可以看出,当吡啶浓度为 500 mg/L,葡萄糖:吡啶之比分别为 1:1、1:2 和 1:5 时,随着葡萄糖浓度的减小,吡啶降解略有差异, MFC 放电 12 h,吡啶的去除率在 73% ~ 80% 之间,可见葡萄糖浓度对吡啶在 MFC 中

表 1 MFC 中吡啶和葡萄糖的降解/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Concentrations of glucose and pyridine in MFC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

时间/h	吡啶:葡萄糖							
	1:1		2:1		5:1		5:0	
	吡啶	葡萄糖	吡啶	葡萄糖	吡啶	葡萄糖	吡啶	葡萄糖
0	500.0	500.0	500.0	100.0	500.0	250.0	500.0	—
3	355.6	83.4	380.0	23.1	380.3	37.6	361.8	—
6	160.5	49.7	230.1	0	240.4	10.4	329.8	—
9	125.4	0	147.3	-	164.0	0	249.9	-
12	98.2	0	131.6	—	121.2	—	232.1	—
24	2.0	—	6.5	—	21.9	—	26.6	—
36	0	—	—	—	—	—	—	—

的降解影响不大. 当利用 500 mg/L 吡啶作单一燃料时, MFC 对外输出电压很低,几乎不存在产电现象,但是吡啶也可以得到高效降解, 24 h 之内降解到 26.6 mg/L,去除率达 94.7%,降解速率与在和葡萄糖共基质条件下接近.

3 讨论

对比 MFC 以 500 mg/L 葡萄糖为燃料和以 500 mg/L 吡啶 + 500 mg/L 葡萄糖为燃料时的产电性能(图 3),可以看出,以 500 mg/L 吡啶 + 500 mg/L 葡萄糖为燃料时 MFC 的电压最大值与单一葡萄糖燃料时的最高输出电压接近. 添加吡啶前后, MFC 都是在相同的较短时间(约 0.9 h)出现大约相等的最大电压值. 这表明添加吡啶后对于 MFC 的产电没有太大影响,当吡啶和葡萄糖共存的情况下, MFC 中可能存在 2 种微生物,1 种微生物可以降解吡啶,但不能产电,另外一种微生物不能降解吡啶,但可以在较高吡啶的浓度下优先利用葡萄糖进行产电,进一步的研究将采样分子生物学手段对阳极微生物菌落进行分析.

目前尚未有以单一吡啶作为生长的碳源的微生物的报道^[23,24]. 柏耀辉等^[24]利用从焦化废水中分离出的 BC001 对吡啶进行生物降解时,发现微生物对

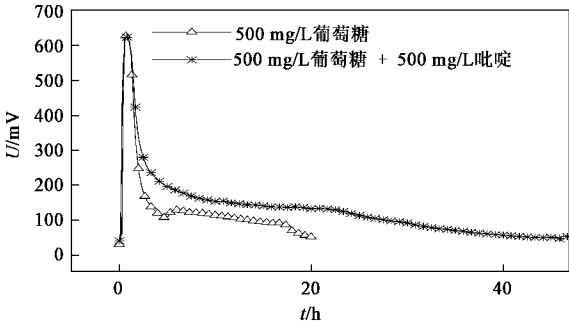


图 3 吡啶和葡萄糖共基质与 500 mg/L 葡萄糖单一燃料的产电特性曲线

Fig.3 Electricity production of MFC using glucose-pyridine mixture and 500 mg/L glucose as the fuel

吡啶的去除主要是生物吸附作用,初始浓度为 500 mg/L 的吡啶在短时间内完成吸附并且吸附量逐渐趋于稳定,此后培养液中吡啶浓度保持在 300 mg/L. 而本实验的研究结果表明,随着 MFC 的运行,吡啶的浓度逐渐降低,在 24h 内,吡啶的去除率高达 94.7%,吡啶可以在 MFC 中被微生物有效利用并得到快速降解.

高效液相色谱(HPLC)对吡啶的测定结果表明,吡啶出峰时间在 5.555 ~ 5.580 min 之间,当葡萄糖和吡啶浓度之比为 1:1、1:2 和 1:5 时,吡啶降解过程中无明显的中间产物累积,但是降解后期有较低浓

度(吸收值低于 1.9 mAU)的中间产物出现,受实验条件限制,未确定中间产物的性质。

本实验中所构建的 MFC 库仑效率较低,当葡萄糖浓度为 500 mg/L 时,获得的库仑效率为 1.1% [相当于(以 COD 计)124.4C/g],当吡啶初始浓度为 500 mg/L,葡萄糖与吡啶浓度之比分别为 1:1、1:2 和 1:5 时,每 g COD 实际产生的电量分别为 90.3、49.6 和 36.5C。随着葡萄糖浓度的增加,单位基质消耗所实际产生的电量逐渐增加,从而提高 MFC 的产电性能。库仑效率降低的原因可能是非产电细菌占绝大多数消耗了较多的燃料,造成电子的损耗。

4 结论

(1)MFC 能够以吡啶和葡萄糖共基质为燃料,当吡啶初始浓度为 500 mg/L,葡萄糖与吡啶浓度之比分别为 1:1、1:2 和 1:5 时,MFC 的最大输出电压分别为 623、538 和 349 mV,最大功率密度分别为 215.6、160.8 和 67.7 mW/m²(按阳极截面积计算)或者 48.5、36.2 和 15.2 W/m³(按阳极室有效容积计算)。

(2)MFC 可实现对吡啶的高效降解,24 h 内吡啶去除率在 95% 以上,但未发现纯吡啶可直接被 MFC 利用产电的现象。

(3)以葡萄糖和吡啶共基质作为 MFC 燃料时,葡萄糖浓度的减少直接影响到 MFC 的产电周期,但对吡啶的降解速率影响不大。当葡萄糖浓度分别为 500、250 和 100 mg/L 时,MFC 的产电周期分别为 49.5、25.7 和 25.2 h。

参考文献:

- [1] Leenheer J A, Noyes T I, Stuber H A. Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water[J]. Environ Sci Technol, 1982, **16**: 714-723.
- [2] Ronen Z, Bollag J M. Biodegradation of pyridine and pyridine derivatives by soil and subsurface microorganisms[J]. Int J Environ Anal Chem, 1995, **59**: 133-143.
- [3] Kim B H, Kim H J, Hyun M S, *et al.* Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*[J]. Microbiol Biotechnol, 1999, **9**: 127-131.
- [4] Reimers C E, Tender L M, Ferig S, *et al.* Harvesting energy from the marine sediment-water interface[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 192-195.
- [5] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes[J]. Appl Environ Microb, 2003, **69**: 1548-1555.
- [6] Rabaey K, Lissens G, Siciliano S D, *et al.* A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency[J]. Biotechnology Letters, 2003, **25**: 1531-1535.
- [7] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct

oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells[J]. Nat Biotechnol, 2003, **21**: 1229-1232.

- [8] 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**: 658-662.
- [9] 范明志,梁鹏,曹效鑫,等. 阳极初始电势对微生物燃料电池产电的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 263-267.
- [10] Catal T, Fan Y, Li K, *et al.* Effects of furan derivatives and phenolic compounds on electricity generation in microbial fuel cells[J]. J Power Sources, 2008a, **180**: 162-166.
- [11] Catal T, Li K, Bermek H, *et al.* Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells[J]. J Power Sources, 2008b, **175**: 196-200.
- [12] Ren Z, Ward T E, Regan J M. Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 4781-4786.
- [13] 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**: 5809-5814.
- [14] You S J, Zhao Q L, Jiang J Q, *et al.* Treatment of domestic wastewater with simultaneous electricity generation in microbial fuel cell under continuous operation[J]. Chem Biochem Eng, 2006, **20**: 407-412.
- [15] Rodrigo M A, Canizares P, Lobato J, *et al.* Production of electricity from the treatment of urban waste water using amicrobial fuel cell[J]. J Power Sources, 2007, **169**: 198-204.
- [16] Huang L P, Logan B E. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2008, **80**: 349-355.
- [17] 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.
- [18] Morris J M, Jin S, Wang J Q, *et al.* Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2007, **9**: 1730-1734.
- [19] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organism carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese[J]. Appl Environ Microbiol, 1988, **54**: 1472-1480.
- [20] Raunkjaer K, Hvitved-Jacobsen T, Nielsen P H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipids in domestic wastewater[J]. Water Sci Technol, 1994, **28**: 251-262.
- [21] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 354-356.
- [22] 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**: 4040-4046.
- [23] 何苗. 多环芳烃和杂环化合物生物降解性能研究[D]. 北京: 清华大学, 1995.
- [24] 柏耀辉,孙庆华,温东辉,等. 假单胞杆菌 BC001 对吡啶和喹啉的生物去除[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2008, **44**(2): 237-242.
- [25] Catal T, Fan Y, Li K, *et al.* Electricity generation from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2008, **24**: 849-854.