

污泥水解液基质微生物燃料电池的研究

梁 鹏, 郭 超, 黄 霞*
(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 研究不同污泥热水解时间下水解液特性及其对微生物燃料电池(MFC)产电的影响. 水解时间由 2 h 增至 96 h, 水解液 pH 值基本稳定于 7.4~8.0; 水解时间增加, 其电导率逐渐提高至 $2.53 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD) 浓度和碱度也不断增加, 水解液的缓冲能力不断得到提高. MFC 最大功率密度达到 $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, COD 去除率呈现先增后降的趋势, 水解 6 h 时达到最大(47%), 库仑效率在预水解 4 h 时达到最高(71%). 阳极室 pH 值下降可归因于 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子迁移, 其中 NH_4^+ 的迁移量最大.

关键词: 污水处理; 微生物燃料电池; 污泥

中图分类号: O646

文献标识码: A

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是一种新型污水处理技术, 能在处理污水的同时产生电能, 近年发展极为迅速, 已引起人们的广泛关注^[1-4]. 传统污水生物处理产生大量的剩余污泥, 其含有大量的有机物, 可作为 MFC 基质^[5]. 相对于生活污水, 污泥水解液具有 COD 浓度高、离子强度高和缓冲能力强等优点. 然而和实验室小试所使用的乙酸钠或葡萄糖配水相比, 污泥水解液成分更为复杂, 可能对 MFC 产电能力(如产电功率密度、库仑效率和稳定性等)产生影响, 需深入进行系统探讨^[6-7].

本文拟将污泥热处理后的污泥水解液作为 MFC 的基质, 探讨不同污泥水解预处理时间下水解液特性及其对 MFC 产电性能的影响, 并解析污泥水解液产电过程中阳极 pH 值迅速下降的原因.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

两室型 MFC 如图 1 所示. 阳极室和阴极室的大小相同(有效体积为 32 mL), 由有机玻璃制成, 阳极材料为碳刷(直径 2.5 cm, 长度为 3 cm), 阴极为柔性石墨(厚度为 0.5 cm, 三业碳素, 有效面积为 9 cm^2), 阳极室中插入饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极. 分隔材料为阳离子交换膜(Ultrex CMI7000 Membranes International Inc. USA, 有效面积为 9 cm^2). 为排除悬浮固体物质的干扰, 将污

泥混合液进行 4 d 热预处理(55°C 恒温搅拌), 再离心、过滤($0.45 \mu\text{m}$ 膜), 得到溶解态污泥水解液, 作为阳极基质. 将 $100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾溶解于 $50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液, 作为阴极液. MFC 装置采用间歇运行, 没有特殊说明时外电阻设定于 250Ω . 当电路电流降至 0.2 mA 时 1 个周期试验结束, 更换污泥水解液, 同时完全更换铁氰化钾溶液. 输出电压由信号采集系统(DAQ2213)自动记录存储.

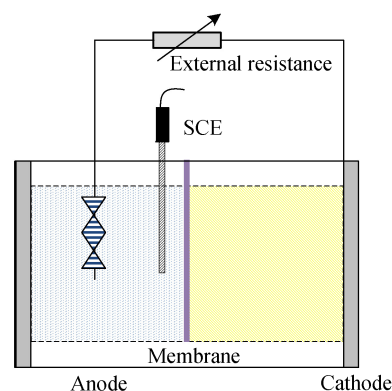


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Scheme of MFC

1.2 测试方法

溶液 pH 值由 pH 计(ORION DUAL STAR,

Thermo Scientific, USA) 直接读取. 其电导率用电导率仪(SG3)直接读取. COD 的测定采用重铬酸钾法^[8]. 氨氮的测定采用水杨酸-次氯酸盐光度法^[8]. 碱度的测定采用酸滴定法, 以 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液作为标准酸溶液^[8]. 阳极溶液中钾、钠、钙、镁离子的浓度使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo IRIS, Thermo Scientific USA) 测定. 运用恒电位仪线性扫描法(Linear Sweep Voltammetry)测定 MFC 的总内阻以及阴、阳极内阻. 利用电流中断法测定内阻分布^[9]. 库仑效率(Coulombic Efficiency, CE)据公式(1)计算^[10].

$$\text{CE} = 100\% \frac{M \sum_{i=1}^n U_i t_i}{R F b \Delta S V} \quad (1)$$

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 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), b 为 1 mol COD 产出的电子摩尔数(4), ΔS 为 COD 去除浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为阳极室有效体积 (L), M 为氧气分子量 ($32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 污泥水解液特性

运行污泥热水解装置, 分别在 2 h、4 h、6 h、12 h、1 d、2 d、4 d 时, 从其中取出相应体积的污泥水解液, 离心、过滤($0.45 \mu\text{m}$ 膜), 得到不同预处理时间的溶解态污泥水解液, 作为 MFC 基质. 图 2 给出预处理时间为 2 h、4 h、6 h、12 h、1 d、2 d 和 4 d 时污泥水解液的 COD 与电导率. 从图 2 可以看出, 随着水解时间增加, 水解液的 COD 浓度不断增加. 预处理时间为 4 d 时, 水解液的 COD 浓度达到 $2520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 污泥水解液的电导率也随之升高, 预处理时间为 2 d 时, 水解液的电导率达到 $2.53 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

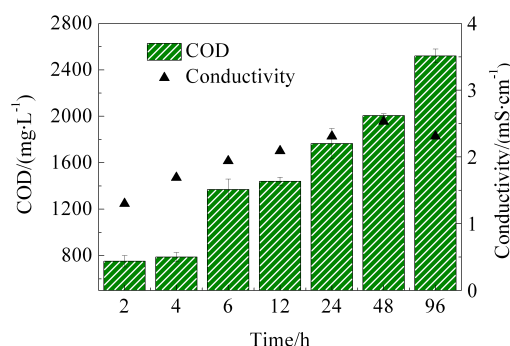


图2 不同水解时间下污泥水解液 COD 和电导率

Fig. 2 COD concentration and conductivity changes of hydrolyzed sludge liquor over hydrolysis time

这说明在水解过程中大量的无机离子也被释放至液相中.

不同水解时间的污泥水解液碱度和 pH 值如图 3 所示, 水解液的碱度也随之不断提高, 2 h 时的碱度为 $290 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, 4 h 时升至 $435 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, 最后保持在 $800 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明, 预水解时间增加, 污泥中大量的有机物被释放出来, 同时释放许多无机离子和酸碱对, 使水解液的缓冲能力不断提高. 而污泥水解液的 pH 值仍保持于 7.4 ~ 8.0, 其幅度变化较小, 可视为稳定.

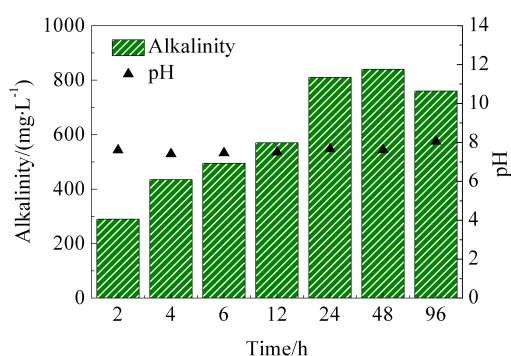


图3 不同水解时间下污泥水解液碱度和 pH 值

Fig. 3 Alkalinity and pH changes of hydrolyzed sludge liquor over hydrolysis time

2.2 不同预水解时间下 MFC 产电性能

将预水解时间分别为 2 h、4 h、6 h、12 h、1 d、2 d、4 d 的污泥水解液作为反应基质, 加入已启动并稳定产电的 MFC, MFC 产电功率密度和内阻如图 4 所示. 随着水解时间的增加, MFC 内阻从 192Ω 下降至 143Ω , 产电功率密度从 $20 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $25 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$.

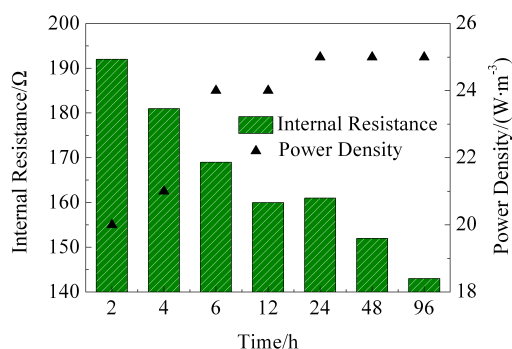


图4 不同水解时间下 MFC 产电功率密度与内阻

Fig. 4 Internal resistance and power density changes of MFC over hydrolysis time

将外电阻调整至 $R=250\ \Omega$ 运行,不同水解时间下 MFC 库仑效率(CE)和 COD 去除浓度如图 5 所示. 预水解时间增加,其 COD 去除率呈现先增后降的趋势. 当预水解时间为 6 h 时,反应器在一个产电周期内的 COD 去除率达到最大(47%). 预水解时间为 2 h,反应器的库仑效率为 68%;预水解时间增至 4 h,库仑效率也随之提高至 71%,达到最高值;预水解时间持续延长,库仑效率则迅速降低.

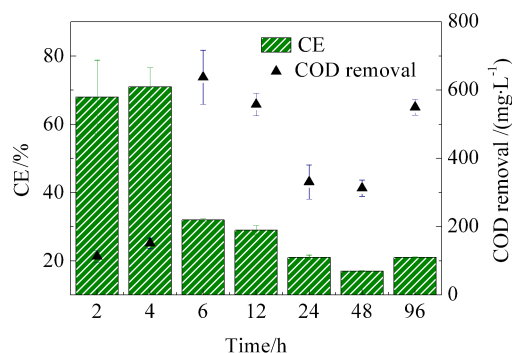


图 5 不同水解时间下 MFC 库仑效率与 COD 去除率

Fig. 5 Coulombic efficiency and COD removal changes of MFC over hydrolysis time

2.3 MFC 产电量与 pH

调整串接外电阻,分别为断路、 $R=1500\ \Omega$ 、 $R=500\ \Omega$ 、 $R=250\ \Omega$ 、 $R=150\ \Omega$ 、 $R=100\ \Omega$ 、 $R=70\ \Omega$ 和 $R=50\ \Omega$ 8 种情况,考察 MFC 反应器 2 h 的产电量(Q)随 pH 的变化规律,如图 6 所示. 不同外串接电阻 MFC 产电量(Q)与 ΔpH 呈线性关系. 串接外电阻减小,电路电流逐增,MFC 产电量也随之增大, ΔpH 也相应升高.

MFC 产生一定的电量后,溶液 pH 值将下降. 为分析 MFC 产电过程中阳极室 pH 值下降的原因,取外电阻 $R=500\ \Omega$ 时阳极室离子迁移数据列于表 1. 可以看出,从阴极室迁移至阳极室的 K^+ 为 $16.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,而从阳极室迁移到阴极室的 NH_4^+ 、 Na^+ 、

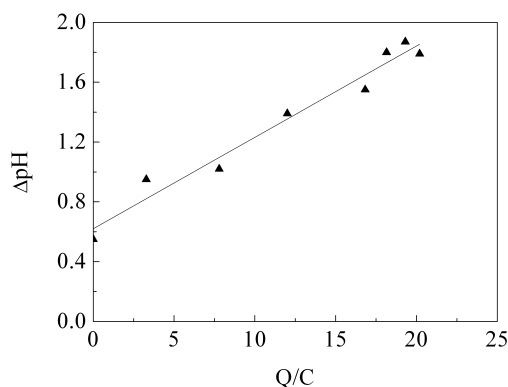


图 6 产电量(Q)- ΔpH 曲线

Fig. 6 pH changes over electricity production

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分别为 $15.6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此,从阳极室迁移到阴极室的净正电荷是 $8.4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时 MFC 运行 1 个产电周期的始末 pH 值分别为 7.66 和 5.75. 由阳极液的缓冲曲线得到阳极液的缓冲能力,其 pH 值从 7.66 降低至 5.75 需加入 $8.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$,在 MFC 的 1 个产电周期内阳极室内共滞留了 $8.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的质子. 通过阳极溶液中阳离子浓度变化,可以计算出从阳极室迁移到阴极室的净正电荷量为 $8.4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,与通过缓冲曲线计算得到的阳极室滞留的质子量 $8.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 相近,说明阳极室内的其它阳离子在电场作用下替代质子迁移到了阴极室,从而造成阳极室质子积累,进而引起 pH 值的下降. 这与 Rozendal 等研究结果类似^[10],即当 MFC 中其它种类的带电离子浓度高于质子浓度时,这些离子在传递时会优先于质子传递,最终造成 MFC 产电能力下降.

3 结 论

当污泥预水解时间由 2 h 延至 96 h,水解液 pH 值基本稳定于 7.4~8.0;预水解时间增加,其电导率逐渐提高至 $2.53\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,COD 浓度和碱度

表 1 串接 $500\ \Omega$ 外电阻阳极室溶液阳离子浓度参数

Tab. 1 Cation concentrations in the anolyte at the external resistance of $500\ \Omega$

Cation	$C_i/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_e/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta C/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
NH_4^+	19.07	3.47	-15.6	-15.6
Na^+	6.39	1.69	-4.7	-4.7
Ca^{2+}	1.28	0.58	-0.7	-1.4
Mg^{2+}	2.00	0.60	-1.4	-2.8
K^+	2.92	19.02	16.1	16.1

相应上升,水解液的缓冲能力不断提高. MFC 最大功率密度可达 $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, COD 去除率呈现先增后降的趋势, 预水解时间 6 h 时其值达到最大(47%), 预水解时间 4 h 时库仑效率最高(71%). 阳极室 pH 值下降可归因于 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子迁移, 其中 NH_4^+ 的迁移量最大.

参考文献(References):

- [1] Cao X X(曹效鑫), Liang P(梁鹏), Huang X(黄霞). A membrane electrode assembly typed microbial fuel cell for electricity generation[J]. *Acta Scientiae circumstantiae(环境科学学报)*, 2006, 26(8): 1252-1257.
- [2] Min B, Kim J R, Oh S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [3] Wang X, Feng Y J, Lee H, et al. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(7): 1117-1121.
- [4] Moon H, Chang I S, Kim B H, et al. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 97: 621-627.
- [5] Zheng Y(郑晓), Liu Z H(刘志华), Li X M(李小明), et al. Influencing factors for output power density of microbial fuel cells using excess sludge from wastewater treatment plant as fuel[J]. *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2010, 30(1): 64-68.
- [6] Jiang J Q, Zhao Q L, Zhang J N, et al. Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23): 5808-5812.
- [7] Jiang J Q, Zhao Q L, Wei L L, et al. Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 272-277.
- [8] Editors Committee of Environmental Protection Agency, China(国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会). *Water and wastewater monitoring analysis methods (4th Edition)*[M]. Beijing: China Environmental Science Press (中国环境科学出版社), 2002.
- [9] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R A, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [10] Chen G W, Choi S J, Lee T H, et al. Application of biocathode in microbial fuel cells: Cell performance and microbial community[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 79(3): 379-388.
- [11] Rozendal R A, Hamelers B, Buisman C J, et al. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5206-5211.

Using Hydrolyzed Sludge Liquor as the Substrate of Microbial Fuel Cell

LIANG Peng, GUO Chao, HUANG Xia*

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Hydrolyzed sludge liquor was used as the substrate of microbial fuel cell. When the thermal treatment time increased from 2 h to 96 h, pH varied little between 7.4 and 8.0. When the treatment time increased, the conductivity, chemical oxygen demand(COD) and alkaline condition increased to $2.53 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $2520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Meanwhile, the power density increased to $25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$. The COD removal increased firstly, then decreased, and finally reached the maximum of 47% at the hydrolyzed time of 6 h. The maximal coulombic efficiency was 71% when the treatment time was 4 h. The transports of cations, including ammonium, sodium, calcium and magnesium ions, from anode chamber to cathode chamber would cause the decreases of pH in anode chamber, among which the ammonium mobility affected the most.

Key words: wastewater treatment; microbial fuel cell; sewage sludge