

重金属废水和有机废水组合处理技术研究进展

李永峰^{1,2,3}, 姜颖^{1,2}, 杨传平¹, 王东阳³

(东北林业大学林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620; 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 提出了一种新的污水处理技术, 这种新技术是在传统技术上的创新, 既保留传统污水处理技术的经典微生物处理的手段, 又提出了新的观念, 将污水处理与微生物燃料电池技术结合起来, 将重金属废水的处理和有机废水的处理结合起来, 将有机废水池作为阳极, 工业重金属废水池作为阴极组成微生物燃料电池。由于有机废水的难氧化性, 在阳极的惰性电极上培养一层生物膜, 由微生物来氧化分解有机物, 氧化时产生的电子通过惰性电极流入通路中, 氧化分解产生的氢质子因扩散作用和电场力作用而移动。而在阴极重金属离子被还原为金属单质析出。两电极之间用饱和硝酸钾作为盐桥, 以避免两极产生富余电荷。通过调节重金属废水和有机废水的流速来控制它们的水力停留时间, 使得它们在此时间内的反应能够达到平衡状态。

关键词: 重金属废水; 有机废水; 微生物燃料电池

微生物燃料电池(MFC)是利用电化学技术将微生物代谢能转化为电能的一种装置^[1-2], 是在生物燃料电池基础上, 伴随微生物、电化学及材料等学科的发展而发展起来的。早在1910年, 英国植物学家Potter首次发现了细菌的培养液能够产生电流, 他用铂作电极, 将其放进大肠杆菌和普通酵母菌培养液中, 成功制造出了世界第一个MFC。40多年之后, 美国空间科学研究促进了MFC的发展, 他们利用宇航员的尿液和活细菌制造了一种能在外太空使用的MFC, 不过放电率极低。到了20世纪80年代, 因广泛使用电子传递中间体而提高了功率的输出。90年代起, 利用微生物发电的技术出现了较大突破, 出现了用污水为底物的新型MFC, 可以在对污水进行生物处理的同时获得电能。进入21世纪后, 随着直接将电子传递给固体电极受体的微生物的发现^[3], 使得MFC迅速成为环境领域研究的热点, MFC技术不断获得突破。Lovley等^[4-5]和Logan等^[6-10]在电池结构、电极材料、催化剂等方面进行了不断的改进; Kim等^[11-12]在电子产生与传递机理及微生物种群的关系及演变方面做了大量的基础研究。

目前的微生物燃料电池多是空气阴极, 以空气中的氧气作为氧化剂。本文主要研究, 以有机废水作为阳极, 重金属废水作为阴极所组成的微生物燃料电池。由于重金属废水具有氧化性, 有机废水具有还原性, 这使得以废治废的实现得到了理论保证。将重金属废水作为阴极的燃料电池, 有以下优点:
①阴极产物为重金属, 可将其回收再利用, 且没有

二次污染; ②MFC的结构简单, 相比传统的耗能污水处理工艺有效降低运行成本, 且提高了降解含碳有机物的速率^[13]; ③可同时处理有机废水和重金属废水, 并获得电能。

1 MFC的结构及反应机理

1.1 MFC的基本结构

电池的反应器分为阳极室和阴极室, 阳极和阴极分别置于两极室中, 两极间用铜导线连接, 并接入负载电阻, 两极室用盐桥相连(用饱和硝酸钾溶液注入U型管来制备盐桥)。如图1所示。

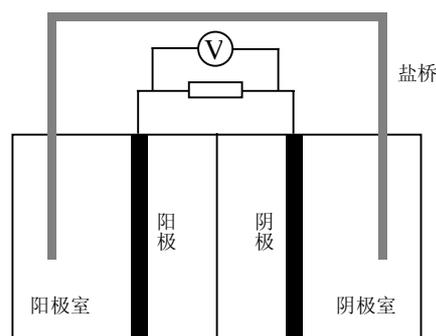


图1 实验装置示意图

1.2 组合处理技术的反应机理

由于重金属废水具有氧化性, 而有机废水具有还原性, 这使得以废治废的实现性得到了理论保证。众所周知, 有机废水中的有机物是极难降解的, 而有机物废水中的微生物本身就具有催化有机物氧化分解的功能, 所以它成为此处理技术的重要因素。

微生物附着在阳极的石墨电极上,氧化分解污染物,产生的电子经导线到达阴极,还原阴极的氧化性重金属,使氧化性重金属析出在阴极的石墨电极上。此过程不需要能源消耗,还能产生电能,具有生物电池的特性。

重金属废水和有机废水组合处理技术是利用重金属废水和有机废水的氧化还原电位不同而组织构建的 MFC 处理系统。由于两种废水的电极电势的差异而在两极间产生电势差,这是此技术得以实现的根本条件。

要有电能的输出必须有功率的输出,所以仅有电压是不够的,还要有电流的输出。若仅用重金属离子和有机物溶液来构建 MFC,产生的仅是电压,而无电流的产生。因为此时仅是存在不同的电极电势,而整个装置并未构成通路,这就是在阳极必须设置微生物群落的原因。这表明微生物的种类和状态是此 MFC 形成电流的一个重要控制因素,也是此 MFC 能够产能的一个重要纽带。微生物产生电子的速率从很大程度上决定了此时电流的大小。

产电的效率由平均功率决定,平均功率又由平均电流和平均电压决定,而平均电流和平均电压又基本由两极物质的浓度^[14]和微生物的产电速率决定。两极物质浓度是有生活废水和重金属废水本身的特性决定,是不容易更改的。所以提高此 MFC 的电能输出必须从提高电流的角度出发。提高电流有两种途径:减小 MFC 的内阻,提高微生物的产电效率。

本技术的内在原理与微生物燃料电池相同,都是以有机物作为电池的阳极,利用微生物降解有机物。不同点在于阴极物质的选取上,一般的微生物燃料电池的阴极上发生还原反应的是氧气,而本技术在阴极发生还原反应的物质为重金属离子。气体在溶液中的传质效率因条件不同而产生较大差异,所以氧气的传质速率成为制约普通微生物燃料电池的一个重要因素。而本技术中的各物质都可在溶液中溶解,传质比普通微生物燃料电池容易。

1.3 反应过程中离子行为分析

阳极的有机物会随着反应的进行产生富余正离子,阴极的重金属离子会析出而产生富余的负离子,其中正离子在电场力及扩散力的作用下向阴极移动,而负离子向阳极移动,盐桥中的硝酸根离子向阳极移动,钾离子向阴极移动。他们在移动的过程中实现了电流的产生。

设 25℃ 下饱和硝酸钾溶液的离子浓度为 C_0 ,盐桥的体积为 V_0 ,两极溶液的体积为 V_{01} 。随着反应的发生,在电场和扩散的作用下,钾离子向阴极移动,而硝酸根离子向阳极移动。当盐桥中的离子浓度与两极溶液的相应离子浓度相等时,扩散作用开始反向。随着反应的深入进行,两极溶液的离子浓度及离子活度系数下降,造成两极的电势差减小,使得离子的最大移动速度减小,离子的最大流量减小,最终与离子的扩散速率相等,达到平衡状态。此时溶液处于不导电状态。两极在较短的时间内仍能继续反应,在两极产生一定的静电荷积聚,产生反电势,电势差继续减小,溶液中的离子平衡被打破。此时两极溶液中的离子浓度是大于盐桥中离子浓度的,由于电势差的下降,因电场而产生离子流动的流量减小,硝酸根离子和钾离子都向盐桥方向移动。当两极反应停止时,在两极积聚的静电荷产生的反电势与 MFC 的电势差正好相等,相互抵消。此时在溶液中的电场消失。溶液会因扩散作用使得钾离子和硝酸根离子在溶液中均匀分布,反应最终停止。

一个重要的时间点是在反应过程中盐桥离子的反向点,在这个点盐桥离子的浓度与某极溶液中的盐桥离子浓度是相等的。只是浓度相等,但并不是平衡点。MFC 到达此点的时间为 t_1 ,则达到此点的某极溶液中的离子浓度为:

$$C_1 = (C_0 V_0) / (V_0 + V_{01}) \quad (1)$$

还一个重要的时间点是 MFC 产生反电势的起始点,此点在很大程度上决定了 MFC 反应的深度,或者说是重金属离子的最终浓度,因为此点标志着 MFC 反应的基本完成。

在整个反映过程中,MFC 的电势差是不断变化的,原因是参加反应的离子浓度的变化,以及溶液的离子强度的变化。由于离子强度是决定离子活度系数的一个关键因素,所以它们的变化都可以改变电场强度,从而改变离子在溶液中的行为。这里我们假设微生物膜上的有机物始终是过量的,所以溶液中有有机物的浓度变化不影响微生物的电子产生速率,且微生物的电子产率始终为 $s[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$,截面的面积为 S ,反应的时间为 t_2 ,阴极参加反应的离子初始浓度为 C_{00} 。

那么在阴极参加反应的离子浓度为:

$$C_{01} = C_{00} - t_2 S s \quad (2)$$

而阳极的有机物是饱和的,可以看作在电极上的有机物浓度基本不变。

2 MFC 的影响因素

2.1 阳极微生物对废水处理效率的影响

有机废水中的微生物可以在厌氧的环境下氧化分解有机物以达到净化污水的效果。在微生物氧化分解有机物的过程中会在微生物的细胞内部产生电子，而由于微生物的种类不同，仅有少部分的微生物可以使电子自由通过，而大多数种类的微生物是不能直接让电子自由通过的。所以，能够利用的只有那些可以让电子自由通过的微生物。由于其数量较少，使电极上的电子无法实现积累，MFC 的电动势降低。这会使 MFC 的功率低下，不仅使废水的处理速率大大下降，还使 MFC 输送的电功率下降。目前对于此问题的研究主要分为两类，一个是有介体的 MFC，其燃料不在电极上氧化，在阳极溶液中氧化后电子通过某种途径转移到电极上来；一个是无介体的 MFC，是指燃料直接在电极上氧化，电子直接从燃料分子转移到电极^[15]。而有介体 MFC 有许多因素不利于其推广应用，如电子传递中间体费用昂贵、需要定期更换、有毒且易分解，运行效果不佳，所以无介体的 MFC 更受到广泛关注。欲使无介体的 MFC 达到较高的底物转化率和电流密度，需优化阳极上微生物的种群组成，纯化对电子通透性好的微生物。目前的研究成果如混合菌群的微生物有海底沉积物^[16]。单一菌种的微生物有 *Shewanella putrefaciens* (腐败希瓦菌)，Byung Hong Kim 等^[17]采用循环伏安法来研究 *S. putrefaciens* MR-1、*S. putrefaciens* IR-1 和变异型腐败希瓦菌 *S. putrefaciens* SR-21 的电化学活性，并分别以这几种细菌为催化剂，乳酸盐为燃料组装微生物燃料电池。发现其中 *S. putrefaciens* IR-1 的电势最大，可达 0.5 V。当负载 1 kΩ 的电阻时，它有最大电流，约为 0.04 mA。还有 Lovley 等^[18]发现：*Geobacteraceae sulferreducens* 可以只用电极做电子受体而成为完全氧化电子供体；在无氧化还原介体的情况下，它可以定量转移电子给电极；这种电子传递归功于吸附在电极上的大量细胞，电子传递速率 $[(0.21 \sim 1.2) \mu\text{mol 电子} \cdot \text{mg}^{-1} \text{蛋白质} \cdot \text{min}^{-1}]$ 与柠檬酸铁做电子受体时 ($E_0 = +0.37 \text{ V}$) 的速率相似。电流产出为 65 mA/m²，比 *Shewanella putrefaciens* 电池的电流产出 (8 mA/m²) 高很多。马萨诸塞州大学的研究人员发现一种微生物能够使糖类发生代谢^[19]，将其转化为电能，且转化效率高达 83%。这是一种氧化铁还原微生物 *Rhodoferrax ferrireducens*，它无需催化剂就

可将电子直接转移到电极上。产生电能最高达 $9.61 \times 10^{-4} \text{ kW/m}^2$ 。相比其他直接或间接微生物燃料电池，*Rhodoferrax ferrireducens* 电池最重要的优势就是它将糖类物质转化为电能。

2.2 电极的选择与制作对废水处理效率的影响

阳极电极材料的选择与影响：阳极是直接参与微生物氧化反应的，而且产电率与吸附在阳极上的微生物的数量有关系，所以增加电极的表面积及改进阳极电极材料都有利于更多的微生物吸附到电极上。Lovley 等^[20]用石墨毡和石墨泡沫代替石墨棒作为电池的阳极，结果增加了电能输出，这是因为增大电极比表面积可以增大吸附在电极表面的细菌密度，从而可以增加电能输出。此外，在阳极石墨电极中掺入锰元素可能会很大程度上增加电能产出^[21]。

阴极电极材料的选择与影响：阴极电极材料的选择也至关重要，阴极电极材料与析出金属的附着难易程度决定金属是否在电极上析出，直接影响到重金属回收的难易。而且电极的选择还要遵循电极不与重金属废水发生反应。一般重金属废水中含有铅、银、铜、铬等微量重金属离子。所以选择电极时，可以选择碳，银或铂等惰性金属等，以免电极在重金属废水中发生置换反应，影响主反应的正常进行。

3 结 语

用重金属废水和有机废水组合的 MFC，今后的研究重点为以下 3 个方面。

(1) 深入研究阳极微生物，特别是产电微生物的生长代谢行为。微生物与产电机密密切相关，探究多种微生物在电子传递中的协同作用、扩展微生物的底物利用谱、以分子生物学手段研究底物与微生物的作用进而构建高效产电微生物，是 MFC 的重要发展方向^[22]。

(2) 阴极的反映对 MFC 的影响。电子受体是电子的最终流向，研究作为不同电子受体的重金属的反应速率，因为阴极的反应速率直接影响着 MFC 的性能。另外，同种重金属的不同浓度对反应速率也有一定的影响^[23]。

(3) 电极材料、催化剂、盐桥等的改进优化。电极材料和催化剂的选择是影响 MFC 发展的重要因素，其直接涉及电池的产电效率和成本；盐桥会影响离子的流速和电池的内阻，所以这也将是今后研究的内容。

参 考 文 献

- [1] Park D H, Zeikus J G. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, 18(4): 327-334.
- [2] Gil G C, Chang I S, Kim B H, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator less microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, 18: 327-334.
- [3] Bond D R, Holmes D R, Tender L M, et al. Electrode—reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, 295(5554): 486-485.
- [4] Lovley D R. Microbial fuel cells: Novel microbial physiologies and engineering approaches[J]. *Curr. Op. in Biotechnol.*, 2006, 17: 327-332.
- [5] Kim B C, Lovley D R, et al. Insights into genes involved in electricity generation in *Geobacter sulfurreducens* via whole genome microarray analysis of the OmcF-deficient mutant[J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 73: 70-75.
- [6] 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.
- [7] Booki Min, Cheng S A, Logan B E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2005, 39: 1675-1686
- [8] Eileen H Y, Logan B E, et al. Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts[J]. *Power Sources*, 2007, 171: 275-281.
- [9] Cheng S A, Logan B E, et al. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 492-496.
- [10] Liu H, Logan B E, et al. Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells[J]. *Power Sources*, 2008, 179: 274-279.
- [11] Gil G C, Chang I S, Kim B H, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, 18(4): 327-334.
- [12] Chang I S, Kim B H, et al. Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 20: 1856-1859.
- [13] 陶虎春, 倪晋仁, 等. 微生物燃料电池与传统厌氧消化处理人工废水的比较[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2008, 16(1): 23-28.
- [14] 詹亚力, 王琴, 等. 微生物燃料电池影响因素及作用机理探讨[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(1): 144-148
- [15] 李浩然, 连静, 等. 无介体微生物燃料电池性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(4): 672-678.
- [16] Bond D R, Dawn E H, Leonard M T, et al. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, 295(18): 483-485.
- [17] Kim H J, Park H S, Hyun M S, et al. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*[J]. *Enzyme Microbiol.Technol.*, 2002; 30: 145-152
- [18] Bond D R, Lovley K R. Electricity production by *geobacter sulfurreducens* attached to electrodes[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003; 69: 1548-1555
- [19] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediator less microbial fuel cells [J]. *Nat. Biotechnol.*, 2003, 21(6): 1229-1232.
- [20] Lowy D A, Lovley D R, et al. Harvesting energy from the marine sediment-water interface II Kinetic activity of anode materials[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, 21: 2058-2063.
- [21] Doo H P J, Gregory Z. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation[J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, 81(3): 348-355
- [22] 卢娜, 周顺桂, 倪晋仁. 微生物燃料电池的产电机理[J]. *化学进展*, 2008, 20: 1233-1240
- [23] Li Z J, Zhang X W, Lei L C. Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr^{6+} using microbial fuel cell[J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43: 1352-1358.

基金项目: 国家 863 计划 (2006AA05Z109) 及上海市教委重点项目 (07ZZ156, s2007010004)。

第一作者简介: 李永峰, 男, 教授, 博士生导师。E-mail dr_lyf@163.com。联系人: 杨传平, 教授, 博士生导师, 从事林木改良与生物能源的研究。