

SAT-23-1-CT(R)-04

ON THE ANODE INFLUENCE OVER THE PERFORMANCE OF
MICROBIOLOGICAL FUEL CELL

Ralitsa Koleva, Blagovesta Midyurova, Husein Yemendzhiev, Valentin Nenov

ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА АНОДА ВЪРХУ ПРОИЗВОДИТЕЛНОСТТА НА
МИКРОБИОЛОГИЧНА ГОРИВНА КЛЕТКА

Ралица Колева

Катедра Технология на водата
Университет „проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
E-mail: koleva.ralica@gmail.com

Благовеста Мидюрова

Катедра Екология и опазване на околната среда
Университет „проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
E-mail: blagi77@abv.bg

Хюсеин Йеменджиев

Катедра Технология на водата
Университет „проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
E-mail: h_bio@yahoo.com

Валентин Ненов

Катедра Технология на водата
Университет „проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
E-mail: vnenov@btu.bg

On the anode influence over the performance of microbial fuel cell: Microbial fuel cells (MFC) are well known technology for adopting microbial biochemical and respiratory systems for energy generation. They operate under relatively mild conditions and convert the chemical energy of variety of products to electricity. The aim of the work is to investigate two types of anodes and their influence on the performance of MFC. The first one is made of carbon cloth and the second one is composed of carbon cloth and activated carbon. The adsorption and desorption processes of the organic matter onto the activated carbon influenced the degradation dynamics. It follows to considerable decrease of the systems power density.

Key words: Microbial fuel cell, Anodes performance, Waste water.

ВЪВЕДЕНИЕ

Микробиологичните горивни клетки (МГК) не са нова технология, но през последните десетилетия интересът към тях се засили значително. На тях вече не се гледа като на научна причудливост, а като сериозно и динамично поле за изследване [1]. Фокусът се измести от лабораторните експерименти към практическото приложение при пречистване на отпадъчни води [2-4], производство на мощност от седименти [5-6], възстановяване на ресурси [7], разработване на биосензори [8-9] и други. Отличителна особеност на процесите в МГК е факта, че те са респираторни и въпреки анаеробния им характер се наблюдава пълна минерализация на субстратите. Това е икономически изгодно имайки предвид, че 50% от разходите за пречистване на водата са за енергийните нужди от аерация. Освен това при процесите в МГК се формират значително по-малки обеми отпадъчна биомаса, което също може да намали операционните разходи на станцията от 20 до 50 %. Тези предимства и алтернативни приложения на МГК са движещата сила в процесите на развитие на тези технологии.

Има няколко важни условия, които трябва да се имат предвид при преминаване от лабораторни в промишлени мащаби, а именно подобряване на анодните реакции на електрон трансфер, намиране на добър катодит или изработване на стабилен въздушен катод и други. Според някои учени анода, активния биофилм и електрогенните микроорганизми са ключови параметри в тези системи и цялостното представяне на МГК зависи от тях [10-12].

Изследвани са както чисти, така и смесени култури като източник на електрогенни микроорганизми. Чистите култури използват тесен спектър субстрати за разграждане и имат склонност да се замърсяват. Смесените култури генерират по-високо напрежение от чистите при еднакъв органичен товар. Поради разнообразния състав на средата смесените култури са способни на по-бърз отговор на променящите се условия на средата и по-лесна аклиматизация.

Мнозинството от МГК използват смесени бактериални култури от естествени източници като почви, седименти или активни утайки. Тези източници са не само прости, разпространени и свободно достъпни, но също така предлагат достъп до широка гама от субстрати – прости органични киселини [13], въглеhidрати като нишесте и целулоза [14-15] и протеини [16]. Има два начина на приложение на бактериалните консорциуми в анодното отделение на МГК: 1) диспергирани в анолита [17-18] или прикрепени върху анодната повърхност под формата на микробен биофилм. През последните години интересът пада върху биофилмите и т.нар. електрогенни микроорганизми. Процедурата за формиране на активен биофилм включва следните стъпки: инертен електрод се потапя в разтвор на субстрат, инокулиран с електрогенна култура (седимент, активна утайка) при анаеробни условия. В резултат се формира електроактивен биофилм от микробен консорциум, способен да утилизира анода като краен електрон акцептор. В зависимост от вида на електрода микроорганизмите може да имат различна степен на адхезия и това да повлияе на ефективността на процесите и производителността на клетката.

Целта на настоящата работа е изследване влиянието на вида на анода върху възможността за формиране на активен биофилм от дънен седимент и цялостното представяне на системата.

ИЗЛОЖЕНИЕ

За да се постигне целта на настоящата работа е наблюдавана работата на две идентични еднокамерни МГК с въздушен катод, различаващи се само по вида на анода. Влиянието на различните аноди беше определено на база следните показатели: (1) проследяване на процесите на минерализация на моделна отпадъчна вода в двете МГК и (2) произведена мощност от двете МГК.

Конструкция и параметри на МГК.

Анодната камера на използваните МГК представлява PVC сегмент с вътрешен диаметър 4.5 см и дължина 2 см. Първата клетка е снабдена с анод от въглеродно платно с площ 0.01m^2 (Клетка 1-ВП), а втората клетка - с анод от въглеродно платно, инпрегнирано с активен въглен (2.09g) (Клетка 2-ВП-АВ). Целта на влагането на активния въглен е достигане на по-голяма повърхност за формиране на биофилм, което би довело до по-голяма степен на отстраняване на органиката и повишаване на производителността на системата. Като катод и в двете клетки е използван VITO (Belgium, Separation and Conversion Technology) в съотношение на PTFE към активен въглен 40:60. Двата електрода са свързани посредством външна електрическа верига със съпротивление 100Ω .

Микробна култура.

Електрогенните микроорганизми са изолирани от дънен седимент от яз. „Ясна поляна”. Проба от седимента се пренася на богата течна хранителна среда със състав (г/дм^3): Казеинов триптон -10; Дрождев екстракт - 5; NaCl – 5; Глюкоза – 20. След 72 часа култивиране при температура 16-20 °C биомасата се отделя, промива и ресуспендира в свежа среда със същия състав, но без глюкоза. Крайната концентрация на клетки е около 10^7 КоЕ/ см^3 . Тази суспензия се въвежда в анодната камера на микробиологичната горивна клетка. При

подходящи физични и електрохимични условия на средата, върху въглеродния анод се образува биофилм от микроорганизми, които играят основна роля при анаеробното окисление на субстратите и трансфера на електрони към анода и външната електрическа верига. За достигане на зрялост на биофилма клетката се подхранва с богата хранителна среда. След достигане на максимални (постоянни) нива за анодния ток анодната камера се изпразва и зарежда с моделна отпадъчна вода съдържаща казеинов триптон, дрождев екстракт, NaCl и Ацетат, с крайна концентрация на органичен въглерод 11 000 мг/л.

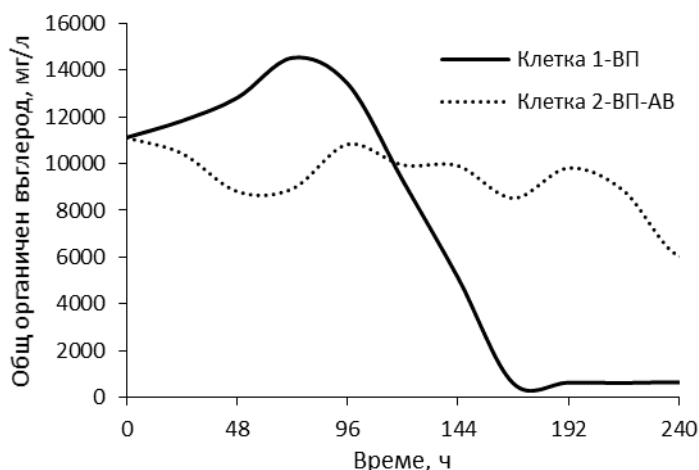
Определяне на минерализация на средата

За проследяване на съдържанието на органичен въглерод в средата бяха използвани тестове на Nach Lange LCK 381 и спектрофотометър Nach Lange DR 3900.

Електрохимични измервания

Електрохимичният анализ (Linear Sweep Voltammetry, LSV) е осъществен с апарат AUTOLAB PGSTAT101 при стандартна триелектродна система от работен, референтен и измервателен електрод. Като работен електрод е свързан биоанодът на МГК, като референтен - Ag/AgCl (нас. KCl, +0,210 mV) и като измервателен - въздушният катод на реактора.

Микробиологичните горивни клетки бяха инокулирани със суспензия от електрогенни микроорганизми в богата хранителна среда. За достигане на работен режим, клетките бяха подхранвани регулярно със свежа хранителна среда, след което бяха заредени с моделна отпадъчна вода, с общо органично натоварване 11г/л. На всеки 24 часа бяха вземани проби за анализ.

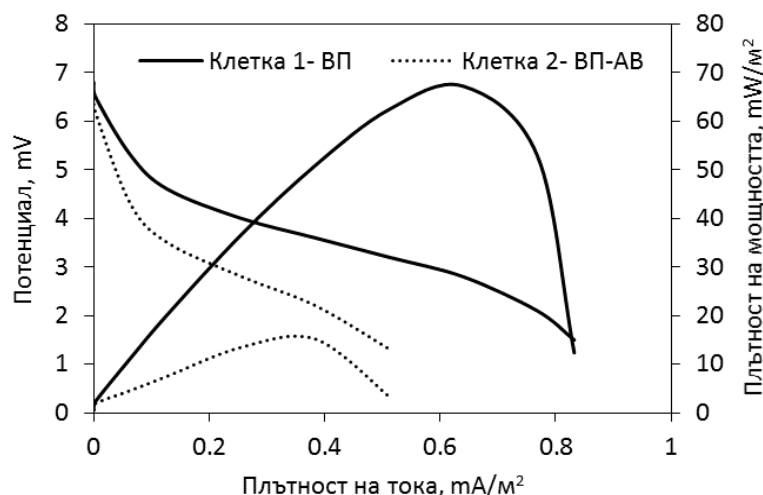


Фиг. 1. Изследване на динамиката на деградация на моделната отпадъчна вода в хода на процеса.

Тъй като целта на експеримента не бе достигане до пълна минерализация на моделната отпадъчна вода, а изследване влиянието на анода върху производителността на системите, процеса не беше проследен до самия му край. Получената крива за деградация на органиката (фиг. 1) в Клетка 1-ВП има типичен характер за анаеробните процеси, при които се наблюдава първоначално повишаване на показателите [19]. Последващото намаляване на този параметър показва ефективно протичане на процесите на минерализация на субстрата. Според нас тези резултати свидетелстват за формирането на стабилен и активен биофилм от използвания дънен седимент. Процесите протичащи в анодната камера на Клетка 2-ВП-АВ се различават от типичния модел и имат много ниска ефективност. Известно качество на въглена е неговата адсорбционна способност. Точно такива процеси на последователна адсорбция и десорбция на субстрата бяха наблюдавани в хода на изследвания процес. Получените от нас резултати не подкрепят последните твърдения, че ролята на активния

въглен в МГК е подценявана и той не само е ключов елемент в процесите на електронният трансфер, но и може много да допринесе за производителността на клетката [20].

Влиянието на анода върху работата на клетката беше проследено и електрохимично. Отново по-добри резултати бяха наблюдавани в клетката без АВ в анодната камера. Както показва фиг. 2, произведената плътност на мощността е $67,21 \text{ mW/m}^2$ в Клетка 1-ВП за сметка на $15,2 \text{ mW/m}^2$ при Клетка 2-ВП-АВ. Печалбата в отсъствие на АВ е $46,01 \text{ mW/m}^2$, което прави около 300% повече.



Фиг. 2. Поляризационни криви на МГК с анод от въглеродно платно (плътна линия) и въглеродно платно и активен въглен (прекъсната линия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящото изследване беше сравнена работата на два вида анод (въглеродно платно и въглеродно платно с активен въглен) в идентични МГК. Наблюдавана беше значителна разлика в ефективността и производителността на двете клетки. Установено беше, че адсорбцията и десорбцията на моделната отпадъчна вода от активния въглен понижават ефективността на процесите на пречистване. Наличието на активен въглен води до намаляване на мощността на системата с около 4 пъти.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ying Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann, U. Schröder, Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure, *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(4):1012-1017
- [2] Angenent L.T., K. Karim, M.H. Al-Dahhan, B.A. Wrenn, R. Domínguez-Espinosa, Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *Trends Biotechnol.*, 2004, 22, 477-485
- [3] Kim B., I. Chang, M. Hyun, H. Kim, H. Park. World Patent WO0104061, 2001
- [4] Rabaey K. and W. Verstraete, Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *Trends Biotechnol.*, 2005, 23, 291-298
- [5] Tender L.M., S.A. Gray, E. Groveman, D.A. Lowy, P. Kauffman, J. Melhado, R.C. Tyce, D. Flynn, R. Petrecca, J. Dobarro, The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy, *J. Power Sources*, 2008, 179(2):571-575
- [6] Tender L.M., C.E. Reimers, H.A. Stecher, D.E. Holmes, D.R. Bond, D.R. Lovley, Harnessing microbially generated power on the seafloor, *Nature biotechnol.*, 2002, 20 (8) 821-825
- [7] Yarlaga V. N., S. V. Mohan, P.N.L. Lens, Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review, *Bioresour. Technol.*, 2015, 195, 102-114

- [8] Kim H.J., M.S. Hyun, I.S. Chang, B.H. Kim, A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* J. Microbiol. Biotechnol. 1999, 9, 365–367
- [9] Moon H., I.S. Chang, J.K. Jang, K.S. Kim, J. Lee, R.W. Lovitt, B.H. Kim, On-line monitoring of low biochemical oxygen demand through continuous operation of a mediatorless microbial fuel cell, J. Microbiol. Biotechnol., 2005, 15, 192–196.
- [10] Rabaey K., Bioelectrochemical Systems: A New Approach Towards Environmental and Industrial Biotechnology, in: K. Rabaey, L. Angenent, U. Schroder, J. Keller (Eds.) Bioelectrochemical Systems: from Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application, 2010, 1-16.
- [11] Logan B.E., Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells, *Nature Reviews Microbiol.*, 2009, 7(5), 375-381
- [12] Logan B.E., J.M. Regan, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, *Trends in microbial.*, 2006, 14(12), 512-518
- [13] Liu H, S. Cheng, B.E. Logan, Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell, *Environ Sci Technol.* 2005, 39(2), 658-662
- [14] Nießen J., F. Harnisch, M. Rosenbaum, U. Schröder, F. Scholz, Heat treated soil as convenient and versatile source of bacterial communities for microbial electricity generation, *Electrochem. Commun.*, 2006, 8, 869–873
- [15] Rismani-Yazdi H., A.D. Christy, B.A. Dehority, M. Morrison, Z. Yu, O.H. Tuovinen, Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells, *Biotechnol. Bioeng.*, 2007, 97, 1398–1407
- [16] Heilmann J., B.E. Logan, Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell, *Water Environ. Res.*, 2006, 78, 531-537
- [17] Rosenbaum M., F. Zhao, U. Schröder, F. Scholz, Interfacing electrocatalysis and biocatalysis with tungsten carbide: A high performance noble-metal-free microbial fuel cell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6658–6661.
- [18] Schröder U., J. Nießen, F. Scholz, A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude, *Angew. Chem.*, 2003, 115, 2986-2989
- [19] Kristensen E., Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest?, *Limnol. Oceanogr.*, 1995, 40(8), 1430-1437
- [20] PrévotEAU A., F. Ronsse, I. Cid, P. Boeckx, K. Rabaey, The electron donating capacity of biochar is dramatically underestimated, *Nature*, 2016, doi:10.1038/srep32870

За контакти:

Инж. Ралица Колева, докторант към Катедра „ТВНВС”, Университет „Проф.д-р Асен Златаров”, e-mail: koleva.ralica@gmail.com

Ас. д-р Благовеста Мидюрова, Катедра „ЕООС”, Университет „Проф.д-р Асен Златаров”, e-mail: blagi77@abv.bg

Доц. д-р Хюсеин Йеменджиев, Катедра „ТВНВС”, Университет „Проф.д-р Асен Златаров, e-mail: h_bio@yahoo.com

Проф. Валентин Ненов, Катедра „ТВНВС”, Университет „Проф.д-р Асен Златаров”, тел: 0887698169 e-mail: vnenov@btu.bg