

Barbara WŁODARCZYK¹

Paweł P. WŁODARCZYK²

MIKROBIOLOGICZNE OGNIWO PALIWOWE Z KATODĄ Cu-B

Elektrody w mikrobiologicznych ogniw paliwowych najczęściej wykonywane są z tkaniny węglowej, czasami z 1% dodatkiem platyny. Praca przedstawia analizę możliwości wykorzystania stopu Cu-B jako katalizatora katody. Metodyka obejmuje przygotowanie katalizatora, analizę jego aktywności w redukcji H_2O_2 oraz porównanie zmian stężenia ChZT, NH_4^+ oraz NO_3^- podczas oczyszczania ścieków komunalnych w reaktorze z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B. Czas redukcji ChZT przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B jest zbliżony do czasu redukcji przy napowietrzaniu. Uzyskana w ogniwie gęstość prądu ($0,21 \text{ mA/cm}^2$) oraz ilość energii elektrycznej jest niewielka ($0,87 \text{ Wh}$), jednak pomiary przeprowadzono w reaktorach o pojemności 15 l. Uzyskana ilość energii pozwala jednak na eliminację energii koniecznej do napowietrzania zbiorników. Badania wykazały, więc że istnieje możliwość wykorzystania stopu Cu-B jako katalizatora katody mikrobiologicznego ogniwa paliwowego.

Słowa kluczowe: mikrobiologiczne ogniwo paliwowe, katalizator, stop Cu-B, katoda, inżynieria środowiska, odnawialne źródła energii

1. Wprowadzenie

Stały wzrost gospodarczy powoduje generowanie ogromnych ilości odpadów, które stanowią mogą cenny surowiec do pozyskiwania energii [1]. Taki sposób podejścia do wszelkiego rodzaju substancji odpadowych, stanowić będzie z pewnością przyszłościowe rozwiązanie w każdej dziedzinie gospodarki. Silnie rozwijającą się technologią oczyszczania ścieków przy jednoczesnym generowaniu energii elektrycznej jest technologia mikrobiologicznych ogniw paliwowych (MFC – *microbial fuel cell*) [1, 2]. Technologia ta wykorzystuje bezpośrednią

¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Barbara Włodarczyk, Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole; tel. 77 4016717; barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl

² Paweł P. Włodarczyk, Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole; tel. 77 4016706; pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl

przemianę materii organicznej zgromadzonej w odpadach przy udziale mikroorganizmów [2-5]. Mikroorganizmy odżywiając się ściekami jednocześnie generują jony H^+ [6-9]. Głównym parametrem określającym funkcjonowanie MFC jest spadek stężenia ChZT w ściekach [2, 10, 11]. Praca MFC jest wynikiem procesów zachodzących na elektrodach. Najczęściej stosowanym materiałem na elektrody jest tkanina węglowa, często z 1% dodatkiem Pt [1]. Ze względu na niską gęstość prądu generowaną przez obecnie wykorzystywane MFC konieczne jest poszukiwanie nowych materiałów na elektrody (katalizatory). Praca przedstawia badania możliwości wykorzystania stopu Cu-B jako katalizatora elektrody tlenowej (katody).

2. Materiały i metodyka

2.1. Materiał badawczy

Pierwszym etapem było przygotowanie katody. Stop Cu-B naniesiono na siatkę miedzianą metodą elektrochemiczną. Siatkę przed naniesieniem stopu odpowiednio przygotowano [12]. Następnie przygotowano mieszaninę której skład przedstawiono w tabeli 1 [12, 13]. Stopy otrzymano w temperaturze 365K [14]. Uzyskano stopy o różnym procentowym udziale B. Udział ten określono metodą rentgenograficzną.

Tabela 1. Skład elektrolitu do uzyskania stopu Cu-B [opracowanie własne]
Table 1. Electrolyte composition for the preparation of Cu-B alloy [own compilation]

składnik	ilość [mol/l]
$CuSO_4 \cdot 7H_2O$	0,05
$NaBH_4$	0,02
$NaOH$	1,00
Trilon B	0,12

Tabela 2. Parametry analizowanych ścieków [opracowanie własne]
Table 2. Parameters of analysed wastewater [own compilation]

parametr	wielkość
pH	6,6
ChZT [mg/l]	2101
NH_4^+ [mg/l]	15
NO_3^- [mg/l]	5

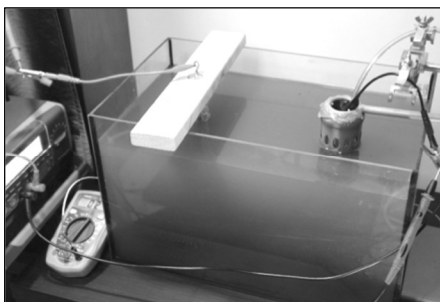
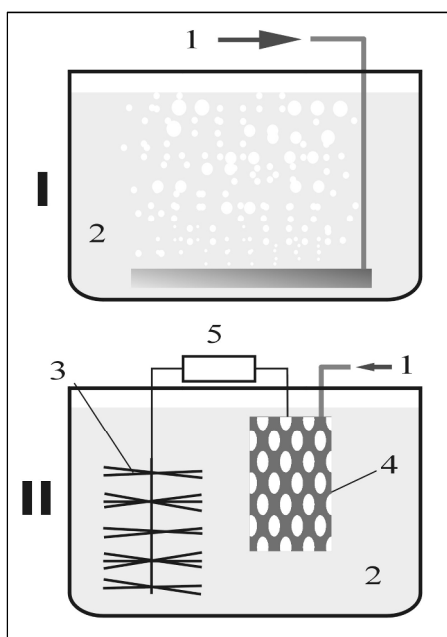
Funkcjonowanie mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B określono na podstawie szybkości redukcji ChZT, NH_4^+ oraz NO_3^- w ściekach komunalnych z osadem czynnym. Parametry ścieków do badań przedstawiono w tabeli 2.

2.2. Stanowisko pomiarowe

W pierwszej kolejności określono aktywność katalityczną uzyskanych stopów na podstawie szybkości rozkładu H_2O_2 (analiza ilości wydzielanych gazów). Aktywność określono dla katalizatorów z różnym udziałem B, a następnie wybrano stop o najwyższej aktywności rozkładu do dalszych badań funkcjonowania mikrobiologicznego ogniwa paliwowego.

Następnie przeprowadzono pomiary zmiany stężeń ChZT, NH_4^+ oraz NO_3^- w ściekach komunalnych z osadem czynnym podczas ich oczyszczania w reaktorze zbiornikowym podczas napowietrzania oraz funkcjonowania mikrobiologicznego ogniwa paliwowego (z katodą Cu-B) [15, 16]. Pomiarów dokonano w temperaturze 293K w reaktorach o pojemności 15 litrów. Rysunki 1 i 2 przedstawiają schemat i widok stanowiska pomiarowego (reaktorów) do oczyszczania ścieków.

Napowietrzanie ścieków w pierwszym reaktorze zrealizowano wykorzystując pompę o mocy 5W (270 l/h). Natomiast w drugim reaktorze oczyszczano ścieki z wykorzystaniem MFC z katodą Cu-B. Na materiał anody wykorzystano tkaninę węglową. MFC było na stałe obciążone odbiornikiem prądu elektrycznego (10Ω). Obserwację zmian stężeń ChZT, NH_4^+ oraz NO_3^- odnotowywano w czasie. W czasie pracy mikrobiologicznego ogniwa paliwowego dokonano również pomiaru mocy MFC.



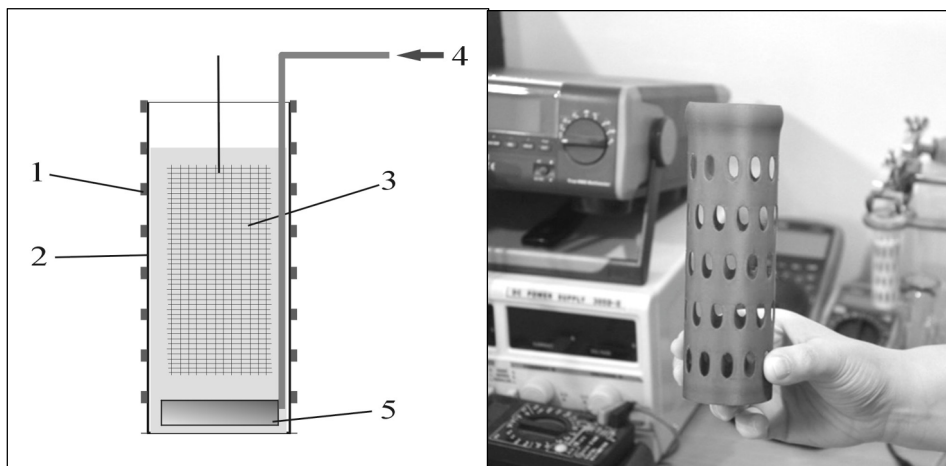
Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego: I – z napowietrzaniem, II – przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Cu-B [opracowanie własne]; 1–powietrze, 2–ścieki, 3–anoda, 4–katoda (Cu-B) w osłonie ABS, 5–odbiornik prądu

Fig. 1. Scheme of measurement position: I – with aeration, II – with using MFC [own compilation]; 1–air, 2–wastewater, 3–anode, 4–cathode (Cu-B) with ABS cover, 5–electricity receiver

Rys. 2. Reaktor: I – z napowietrzaniem, II – z mikrobiologicznym ogniwem paliwowym [opracowanie własne]

Fig. 2. Reactor: I – with aeration, II – with MFC [own compilation]

Na rys. 3 przedstawiono konstrukcję katody z membraną wymiany protonowej (PEM) i osłonę z tworzywa ABS. Jako membranę PEM wykorzystano Nafion 117 [17], natomiast osłonę wykonano w technologii druku 3D (grubość warstwy 390 μ m). Katoda była zanurzona w roztworze KOH i stale napowietrzana z wydajnością 20 l/h.



Rys. 3. Schemat katody w osłonie i widok osłony z tworzywa ABS [opracowanie własne]
1-osłona, 2-membrana PEM (Nafion), 3 – katoda Cu-B, 4-doprowadzenie powietrza, 5–bełkotka

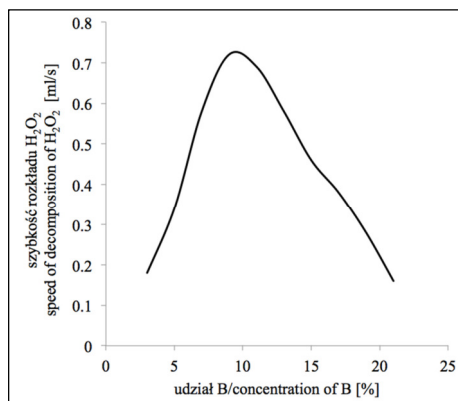
Fig. 3. Scheme of cathode and view of ABS cover [own compilation]

1–cover, 2–PEM (Nafion), 3–Cu-B cathode, 4– air supply, 5–bubbler

3. Wyniki badań

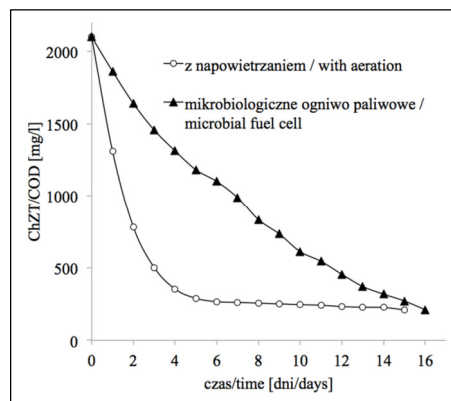
Rysunek 4 przedstawia szybkość rozkładu H_2O_2 na katalizatorze Cu-B w zależności od procentowego udziału B. Najwyższą aktywnością w procesie charakteryzuje się stop z 9% udziałem B, który wybrano do dalszych pomiarów MFC. Rysunek 5 przedstawia krzywą spadku ChZT podczas oczyszczania ścieków w reaktorze z napowietrzaniem i z MFC z katodą Cu-B. Przeprowadzone pomiary pozwoliły również na wyznaczenie zmian wartości stężeń NH_4^+ oraz NO_3^- w trakcie procesu oczyszczania ścieków (rys. 6 i rys. 7).

Uzyskana średnia gęstość prądu w MFC w okresie 16 dni wyniosła 0,21 mA/cm². Natomiast całkowita ilość energii wyprodukowana w MFC w ciągu 16 dni wyniosła 0,87 Wh.



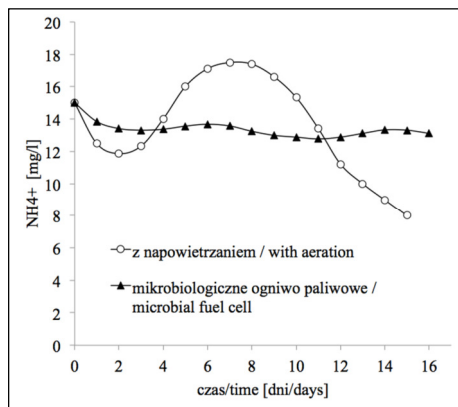
Rys. 4. Szybkość rozkładu H_2O_2 na katalizatorze Cu-B w zależności od udziału B w stopie [opracowanie własne]

Fig. 4. Speed of H_2O_2 decomposition on Cu-B catalyst depending on concentration of B in alloy [own compilation]



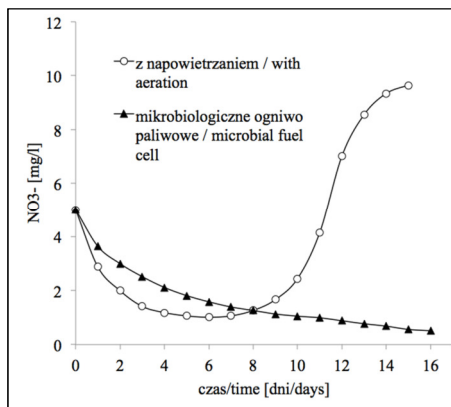
Rys. 5. Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B [opracowanie własne]

Fig. 5. Change of concentration of COD during wastewater treatment with aeration and with using a microbial fuel cell with Cu-B cathode [own compilation]



Rys. 6. Zmiana stężenia NH_4^+ podczas oczyszczania ścieków z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B [opracowanie własne]

Fig. 6. Change of concentration of NH_4^+ during wastewater treatment with aeration and with using a microbial fuel cell with Cu-B cathode [own compilation]



Rys. 7. Zmiana stężenia NO_3^- podczas oczyszczania ścieków z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Cu-B [opracowanie własne]

Fig. 7. Change of concentration of NO_3^- during wastewater treatment with aeration and with using a microbial fuel cell with Cu-B cathode [own compilation]

4. Dyskusja wyników i wnioski

Pomiary wykazały skuteczność usuwania ChZT na poziomie 90% zarówno w przypadku napowietrzania jak i wykorzystania MFC. Również czas uzyskania tej wartości był zbliżony (rys. 5). W serii pomiarów oczyszczania ścieków komunalnych z napowietrzaniem największą szybkość usuwania ChZT uzyskano w pierwszych czterech dniach pomiaru. Redukcja ChZT przy wykorzystaniu ogniwa paliwowego następowała równomiernie podczas całego cyklu. Dla serii pomiarów dotyczących zmian stężeń NH_4^+ wykazano, że praktycznie wyeliminowano ten parametr tylko w przypadku napowietrzania ścieków. W serii pomiarów z wykorzystaniem mikrobiologicznego ogniwa paliwowego nie odnotowano praktycznie zmian stężenia NH_4^+ w czasie. W pomiarach zmian wartości stężeń NO_3^- w czasie wykazano, że w serii pomiarów z mikrobiologicznym ogniwem paliwowym wartość stężenia NO_3^- zredukowano o 91% (w czasie 16-u dni). Wzrost stężenia NH_4^+ podczas napowietrzania wynika z przyłączenia jonu wodorowego do cząstki amoniaku (np. w wyniku procesu gnilnego) [18-20], natomiast wzrost stężenia NO_3^- (rys. 6 i rys. 7) jest wynikiem procesu nitryfikacji podczas rozwoju bakterii [21, 22]. Uzyskana w MFC ilość energii jest niewielka (0,87 Wh), jednak wykorzystanie MFC pozwoliłoby na całkowite zaoszczędzenie energii potrzebnej do napowietrzania zbiorników. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że istnieje możliwość zastosowania stopu Cu-B jako katalizatora katody w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym do oczyszczania ścieków komunalnych.

Literatura

- [1] Logan B.E.: Microbial fuel cell, John Wiley & Sons, 2007.
- [2] Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schrorder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K.: Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science & Technology*. v.40, 2006, pp.5181-5192.
- [3] Rabaey K., Verstraete W.: Microbial fuel cells: novel biotechnology from energy generation. *Trends Biotechnol.* 23, 2005, pp.291-298.
- [4] Kim H.J., Park H.S., Hyun M.S., Chang I.S., Kim M., Kim B.H.: A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 30, 2002, pp.145-152.
- [5] Park H.S., B.H. Kim B.H., Kim H.S., Kim H.J., Kim G.T., Kim M., Chang I.S., Park Y.K., Chang H.I.: A novel electrochemically active and Fe(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell. *Anaerobe*, 7, 2001, pp.297-306.
- [6] Allen R.M., Benetto H.P.: Microbial Fuel Cells: electricity production from carbohydrates. *Appl. Biochem. Biotech.*, 39, 1993, pp.27-40.
- [7] Chaudhuri S.K., Loveley D.R.: Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.* v.21, 2003, pp.1229-1232.

- [8] Bond D.R., Lovley D.R.: Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69, 2003, pp.1548-1555.
- [9] Liu H., Cheng S., Logan B.E.: Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2004, pp.2281-2285.
- [10] Logan B.E.: Biologically extracting energy from wastewater: biohydrogen production and microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2004, pp.160A-167A.
- [11] Rabaey K., Aelterman P., Clauwaert P., L. De Schamphelaire, Boon N., Verstraete W.: Microbial fuel cells in relations to conventional anaerobic digestion technology engineering in Life Sciences, 6, 2006, pp.285-292.
- [12] Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Electricity production in microbial fuel cell with Cu-B alloy as catalyst of anode, *QUAESTI-Virtual Multidisciplinary Conference*, 3 (1), 2015, pp.305-308. DOI: 10.18638/quaesti.2015.3.1.211.
- [13] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Electrooxidation of hydrazine with copper boride catalyst, *Conference proceedings, 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA*, P1.131, 2014.
- [14] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Analysis of the possibility of using stainless steel and copper boride alloy as catalyst for microbial fuel cell fuel electrode, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 17 (1), 2015, pp.111-118.
- [15] Huggins T., Fallgren P.H., Jin S., Ren Z.J.: Energy and performance comparison of microbial fuel cell and conventional aeration treating of wastewater, *J. Microb. Biochem. Technol.*, S6:002, 2013. DOI:10.4172/1948-5948.S6-002.
- [16] Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Porównanie skuteczności elektrootleniania w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katalizatorem stalowym i napowietrzania w oczyszczaniu ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 18 (2), 2015, pp.189-198.
- [17] Sumner J.J., Creager S.E., Ma J.J.: DesMarteau D.D, Proton Conductivity in Nafion 117 and in a Novel Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1), 1998, pp. 107-110. DOI: 10.1149/1.1838220.
- [18] Bielański A.: *Chemia ogólna i nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1981.
- [19] Bielański A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [20] Schweda E.: *Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Medpharm, 2014.
- [21] Łomotowski J., Szpindor A.: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, 2002.
- [22] Ren Z., Yan H., Wang W., Mench M.M., Regan J.M.: Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (6), 2011, pp.2435-2441.

MICROBIAL FUEL CELL WITH Cu-B CATHODE

S u m m a r y

In microbial fuel cell as electrode are used carbon cloth (or carbon cloth with 1% Pt) electrodes are most common. The paper presents an analysis of the possibilities of using Cu-B alloy as cathode catalyst in microbial fuel cells. The measurements included a preparation of catalyst, analysis of its activity in reduction H_2O_2 and comparison of changes in the concentration of COD, NH_4^+ oraz NO_3^- in the reactor with aeration and with using a microbial fuel cell (with Cu-B cathode). The reduction time for COD with the use of microbial fuel cell with the Cu-B catalyst is similar to the reduction time with aeration. The obtained current density (0.21 mA/cm^2) and amount of energy are low (0.87 Wh), but this power was obtained in small reactor (15l). However, the obtained amount of energy allows elimination of the energy needed for reactor aeration. It has been shown that the Cu-B can be used as cathode catalyst in microbial fuel cell.

Keywords: microbial fuel cell, catalyst, Cu-B alloy, cathode, environmental engineering, renewable energy sources

DOI:10.7862/rb.2016.236

Przesłano do redakcji: 03.06.2016 r.

Przyjęto do druku: 30.11.2016 r.