DOI: 10.6653/MoCICHE.201808 45(4).0008

都市水資源永續利用 專輯



張朝欽/國立臺灣大學環境工程學研究所 博士生于昌平/國立臺灣大學環境工程學研究所 副教授

一直以來,人類活動產生之污水被大量排出,污水中含有之豐富有機物與有價物質無法循環再回收 成有效可利用之能資源,反而投注額外能源與成本進行處理,造成大量資源浪費。隨著近代循環經濟概 念興起以及微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell, MFC)技術之突破,許多學者開始關注循環經濟型之 創新污水處理系統,於處理污水同時產生電能抑或降低水中重金屬毒性,甚至從中回收有價物質以達到 永續之目標。本文整理微生物燃料電池之技術原理與組態發展,並透過生活污水與金屬廢水處理之案例 ,揭露此技術於水資源回收之各種潛力,最後討論此技術於未來實際放大化之挑戰與機會,以期本技術 能應用於我國污水能源回收技術之列。

## 微生物燃料電池技術原理與發展

近數十年隨著人口快速增長,許多人類活動產生 之污水被大量排出。傳統生物處理方法以管末角度出 發,將污水視為一種廢棄物,排放之污水多進入各污 水廠沉澱池與曝氣池等程序以去除其中豐富有機物, 達到淨水的效果。污水含有之豐富有機質不僅無法循 環再回收成有效可利用之能源,還需投注額外能源才 能達到去除之效果。隨著近代循環經濟概念興起以及 微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell, MFC)產電技術 之突破,許多學者嘗試將有機質中蘊含之能量納入污 水處理系統概念乘勢而起。相關的研究大量投注於微生 物燃料電池,期望結合循環經濟的概念,同時處理廢 水並產生電能,達到永續之目標。

微生物燃料電池技術之概念於 1911 年由 Potter 發現 (Potter <sup>11</sup>),此技術源自於特殊厭氧微生物於陽極

端以污水中之有機物為電子供給者,透過胞外呼吸作 用釋放能量合成自身細胞,同時將電子與氫離子透過 不同傳輸機制傳送至胞外電子受體。Heidelberg等人則 進一步發現這些能夠行胞外呼吸將電子送往胞外之產 電菌多為異化金屬還原菌,代表菌屬包含 Shewanella 和 Geobacter等(Heidelberg *et al.*<sup>[2]</sup>),這類菌群統稱為 胞外產電菌,能在厭氧條件於胞內氧化有機物質釋放 電子,產生的電子經胞內呼吸鏈傳遞到胞外電子受體 (如碳電極)行還原作用,借由此過程產生的能量維 持微生物自身地生長。微生物釋放出之電子與氫離子 分別經由外部導線與內部電池傳輸至陰極端之電子接 受者(例如氧氣),完成還原反應,達到降解有機質並 同時產電之功能。

目前關於微生物燃料電池之產電效能根據 Fan 等 人於 2008 年之成果已可達到每立方公尺千瓦等級之 輸出效能。其於實驗室規模使用碳酸氫鹽緩衝溶液成 功使空氣陰極 MFC 輸出功率高達 1.55 kW/m<sup>3</sup> (2770 mW/m<sup>2</sup>)(Fan<sup>[3]</sup>)。Nevin 等人亦於 2008 年植種純產電 Geobacter 菌株於雙槽式微生物燃料電池,更進一步輸出 2.15 kW/m<sup>3</sup> (Nevin *et al.*<sup>[4]</sup>)。

相較於現行其他污水能源回收之技術,微生物燃 料電池產生之電能為直流電,能降低轉換損失、直接 供給儲能裝置與環境感測器,對於未來實現循環經濟 達到污水採礦之目標具有相當之優勢。

## 微生物燃料電池構型簡介

微生物燃料電池早期即發展出多種組態,其中以陽 極、陰極與質子交換膜三者組成之雙槽結構為主要發展 成熟之型式,分成H型以及立方型。立方型由於兩極 間距小能使氫離子快速地通過質子交換膜使內阻降低而 逐漸廣而被使用。Rabaey等人於2004年以此構型測試 出較佳之功率,其利用葡萄糖作為基質,以鐵氰化物作 為陰極電解液,鐵氰化物易溶於水,在陰極幾乎沒有極 化現象,使得實際操作容易接近理論電位,輸出功率可 產生高達4.31 W/m<sup>2</sup>之效能(Rabaey *et al.*<sup>[5]</sup>)。圖1為 雙槽式微生物燃料電池之示意圖,陽極端微生物釋放電 子與氫離子分別通過導線與質子交換膜到達陰極端與電 子接受者(以下為氧氣)反應還原為H,O。

2004 年 Liu 和 Logan 等人捨棄雙槽擁有的陰極反應 槽,設計出單槽空氣陰極系統(詳圖 2)。此系統能使 電極直接與空氣接觸,陽極微生物釋放之電子與氫離子 分別通過導線與質子交換膜到達陰極端與空氣中之氧氣 反應還原為 H<sub>2</sub>O。此設計能省去曝氣所需之能源消耗也 同時簡化微生物燃料電池構造,縮小反應器體積、降低 成本(Liu and Logan <sup>[7]</sup>)。2005 年 Rabaey 由此設計基礎



(修改自Rismani-Yazdi et al.<sup>[6]</sup>)



圖 2 空氣陰極 MFC 組態示意圖 (修改自 Liu and Logan<sup>[7]</sup>)

上發展出管狀單槽微生物燃料電池。此構型使用石墨顆 粒作為陽極,並在陰極注入鐵氰化物溶液。透過縮短陽 極與陰極室距離與較大 PEM 表面積使其內電阻可降至 4Ω,能大幅提升微生物燃料電池產電效率,並且可產 生最大 90 W/m<sup>3</sup>之能量密度(Rabaey *et al.*<sup>[8]</sup>)。

## 微生物燃料電池電極材料特性

電極材料亦為組成微生物燃料電池組態之關鍵因 子,本身材料之導電度、表面特性、生物相容性與成 本關乎微生物燃料電池之輸出效能與模組成本。為了 提高生物附著量,增添產電量,許多研究對電極表面 進行改質或直接使用生物容易附著之碳氈或者較高表 面積之石墨球、碳刷(詳圖3)以及奈米碳管等材料以 增加能量密度。

電極表面的改質包括將碳材料表面進行加熱、酸處 理或塗料塗佈,其中經過酸處理後之電極表面正電荷增 加,能夠增加生物膜、減少污染物附著,降低污染物干 擾電荷傳送至電極,能有效增加功率(Feng *et al.*<sup>[9]</sup>)。 Kim 等人則利用氧化鐵塗料提高生物相容性,使功率和 庫倫效率增加(Kim *et al.*<sup>[10]</sup>)。

電極材料方面,其中碳氈是一種厚度較大、結構 鬆散且成本較低廉的材料,細菌容易附著其上進行生 長。其雖孔隙率較大,但因厚度大,內部表面的基質 和電子的質量傳輸會受到限制(Wei et al.<sup>[11]</sup>)。石墨 球為另一種表面積大、微生物生存空間大之電極,直 徑約莫1.5~5.5mm。You等人以葡萄糖溶液為基質, 利用管狀空氣陰極槽內填裝石墨球得到最大功率密度 50.2 W/m<sup>3</sup> 與最大電流密度 216 A/m<sup>3</sup>(You et al.<sup>[12]</sup>)。 然而其孔隙率較低,大量堆疊與長期使用會有堵塞與 電流蒐集死角之問題。

Logan 等人則開發出碳刷電極,其將四束 10 cm 長的碳纖維捲成一細,將數捆放置於氨中前處理後製 作成刷子的長相,即可得到大表面積和大孔隙率的碳 刷,主要可分成兩種尺寸,小碳刷直徑 2.5 公分,長度 2.5 cm,表面積 18,200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,含有 95% 孔隙率;大碳 刷直徑 5 公分,長度 7 cm,表面積 71,700 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,含 有 98% 孔隙率。小碳刷最大功率密度可高達 73 W/m<sup>3</sup> (Logan *et al.*<sup>[13]</sup>)。

Peng 等人則指出奈米碳管(CNT)能促進電子從 微生物傳送到電極(Peng et al.<sup>[14]</sup>)。奈米碳管能小單元 複合成塊狀海綿(不規則/規則狀),其在幾公分厚內 有不同層存在,能將催化分子裝在孔穴內。使用小單 元複合成的海棉塊狀結構孔隙率高達 99%,彈性和穩 定性高,對有機物潤濕性高,壓縮後能保有原來形狀 (Gui et al.<sup>[15]</sup>)。

整體而言,高導電性、高表面積與低成本之碳電 極為微生物燃料電池之理想電極,優選之碳材能降低 成本並提高整體效能,是未來微生物燃料電池放大化 之關鍵因子。



圖 3 電極實體圖之 (a) 碳氈; (b) 碳刷; (c) 石墨球 (圖片來源:本研究團隊)

# 生活污水採礦案例

#### 能源回收

生活污水之能源回收近幾年已有許多成功案例。張 等人於 2012 年成功將 40 個體積為 50 mL 之小型空氣陰 極電池成功架設成總體積 10 L 之管狀連續流模組(見下 圖 4)。試驗中污水 COD 濃度為 2.12 g L<sup>-1</sup>,總氮濃度為



圖 4 微生物燃料電池空氣陰極放大化模組示意圖 (修改自 Zhuang *et al.*<sup>[16]</sup>)

41 mg L<sup>-1</sup>,氨氮濃度為 29 mg L<sup>-1</sup>, pH 值則落在 6.69。 40 個電池中先行將每五組小型電池串聯,形成 8 組大型 電池,然後再將其並聯成一組巨大電池,運行六個月後 能得到最大功率密度 6.0 W/m<sup>3</sup> (Zhuang *et al.* <sup>[16]</sup>)。

Ieropoulos 等人於 2013 年更進一步使用純尿液作為 微生物燃料電池之進流基質,搭配其開發之陶瓷模組以 降低放大化成本,每個小型陶瓷模組體積為 6.25 mL, 共採用 24 組。試驗中尿液 COD 濃度為 12.5 g L<sup>-1</sup>,導 電度範圍為 36~40 mS cm<sup>-1</sup>, pH 值則落在 6.4~6.7。透 過單個小電池倆倆並聯,形成 12 組大電池,最後再將 這 12 組大電池串聯成一組巨大電池(見下圖 5),成功 輸出 7.2 V 之開路電壓(Ieropoulos *et al.*<sup>1171</sup>)。測試結果 顯示,串聯後之微生物燃料電池能成功驅動額定輸入電 壓 3.7 V 之手機(Samsung GT-E2121B),使手機進行長 達 4 分 20 秒之通話。待手機電池電能耗盡後,電壓會 下降至 3.2 V,微生物燃料電池只需要充電 12 小時即可 再次驅動。

微生物燃料電池技術已進行許多放大化之試驗, 透過槽體體積之放大與電池數目之增加,已能於成功 淨化水質同時,回收污水中之能源、成功對小型電子 裝置進行供電。其顯示微生物燃料電池技術於污水採 礦已具有相當應用潛力。



### 有價物質回收

除了電能之回收,微生物燃料電池技術亦能從污水中回收有價物質。Fischer等人嘗試利用雙槽式微生物燃料電池氧化還原之特性進行鳥糞石回收,其將污水廠處理後之污泥置於陰極槽,陽極產電菌釋放之電子與氫離子從陽極到達陰極後將污泥中之磷酸鐵還原出來,再加入鎂與氨,使其於陰極形成鳥糞石結晶,達到磷之回收(Fischer *et al.*<sup>[18]</sup>)。Logan等人則利用空氣陰極微生物電解池探討不同陰極材料與施加電壓對於磷回收之影響,結果顯示網狀結構電極相較於平板式電極具有較佳之結晶沉澱效果。網狀結構之不鏽鋼網施加1.05 V時能達到 0.85 ± 0.09 g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> 之鳥糞石(MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>•6H<sub>4</sub>O)回收效率(Cusick and Logan<sup>[19]</sup>)。



圖 6 微生物燃料電池磷回收示意圖 (圖片來源:本研究團隊)

# 金屬廢水治理案例

微生物燃料電池除了可以從生活污水中進行能資源的回收,產出電能並回收有價物質,此外,亦能降低水中重金屬毒性甚至於降低毒性之過程回收能源。 Wang等人於2008年即藉由改變六價鉻濃度(25,50,100 and 200 mg/L)與pH值(2,3,4,5和6)探討H型 槽體之微生物燃料電池在不同條件下降解含六價鉻廢 水並同時產生電能之效能。結果顯示pH值為2,陰極 六價鉻濃度為100 mg/L時經過150小時左右即能100% 有效去除六價鉻,將其還原成毒性較小之三價鉻並同 時提供約130 mW/m<sup>2</sup>之電能(Wang *et al.*<sup>[20]</sup>)。Tao等 人則於2011年利用雙槽無膜式微生物燃料電池來同時 產電並去除二價銅。試驗中以人工配製的硫酸銅作為 陰極液,二價銅為電子接受者。試驗結果顯示,當陰 極銅濃度為 200 mg/L 時能有高達 93% 之去除率,並同時提供約 50 mW/m<sup>3</sup> 之電能(Tao *et al.*<sup>[21]</sup>)。

### 挑戰與機會

本文整理微生物燃料電池簡要之技術原理與組態 發展,並列舉相關生活污水與金屬廢水應用之案例, 揭露此技術於污水處理及能資源回收之各種潛力。惟 大多數案例仍屬於實驗室規模之試驗,實際污水處理 量規模仍無到達一噸以上之案例,未來模組放大之工 作與挑戰仍需投入更多研究能量,並重視成本效益評 估,以期將此污水採礦技術早日應用於循環經濟型之 創新污水處理系統。

#### 參考文獻

- Potter, M. C. (1911), "Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds", *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 84(571), 260-276. https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073
- Heidelberg, J. F., Paulsen, I. T., Nelson, K. E., Gaidos, E. J., Nelson, W. C., Read, T. D. and Fraser, C. M. (2002), "Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium Shewanella oneidensis", *Nature Biotechnology*, 20(11), 1118-1123. https://doi.org/10.1038/nbt749
- Fan, Y. (2008), "Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms", *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6303-6305. https://doi.org/10.1021/es800780d
- Nevin, K. P., Richter, H., Covalla, S. F., Johnson, J. P., Woodard, T. L., Orloff, A. L. and Lovley, D. R. (2008), "Power output and columbic efficiencies from biofilms of Geobacter sulfurreducens comparable to mixed community microbial fuel cells", *Environmental Microbiology*, 10(10), 2505-2514.

https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2008.01675.x

 Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verstraete, W. and Verhaege, M. (2004), "Biofuel cells select for microbial consortia that selfmediate electron transfer biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer", *Applied and Environmental Microbiology*, 70(9), 5373-5382.

https://doi.org/10.1128/AEM.70.9.5373

- Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D. and Tuovinen, O. H. (2008), "Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview", *Journal of Power Sources*, 180(2), 683-694. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.074
- Liu, H. and Logan, B. E. (2004), "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane", *Environmental Science and Technology*, 38(14), 4040-4046.

https://doi.org/10.1021/es0499344

8. Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P. and Verstraete, W. (2005), "Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation", Environmental Science and Technology, 39(20), 8077-8082. https://doi.org/10.1021/es050986i

- Feng, Y., Yang, Q., Wang, X. and Logan, B. E. (2010), "Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195(7), 1841-1844. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.030
- Kim, J. R., Min, B. and Logan, B. E. (2005), "Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 68(1), 23-30. https://doi.org/10.1007/s00253-004-1845-6
- Wei, J., Liang, P. and Huang, X. (2011), "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells", *Bioresource Technology*, 102(20), 9335-9344. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.019
- You, S., Zhao, Q., Zhang, J., Jiang, J., Wan, C., Du, M. and Zhao, S. (2007), "A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions", *Journal of Power Sources*, 173(1), 172-177. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.063
- Logan, B., Cheng, S., Watson, V. and Estadt, G. (2007), "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells", *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3341-3346. https://doi.org/10.1021/es062644y
- Peng, L., You, S. J. and Wang, J. Y. (2010), "Carbon nanotubes as electrode modifier promoting direct electron transfer from Shewanella oneidensis", *Biosensors and Bioelectronics*, 25(5), 1248-1251. https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.10.002
- 15. Gui, X., Wei, J., Wang, K., Cao, A., Zhu, H., Jia, Y. and Wu, D. (2010),

"Carbon nanotube sponges", *Advanced Materials*, 22(5), 617-621. https://doi.org/10.1002/adma.200902986

- 16. Zhuang, L., Yuan, Y., Wang, Y. and Zhou, S. (2012), "Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater", *Bioresource Technology*, 123, 406-412. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.038
- Ieropoulos, I. A., Ledezma, P., Stinchcombe, A., Papaharalabos, G., Melhuish, C. and Greenman, J. (2013), "Waste to real energy: the first MFC powered mobile phone", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(37), 15312.

https://doi.org/10.1039/c3cp52889h

- Fischer, F., Bastian, C., Happe, M., Mabillard, E. and Schmidt, N. (2011), "Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite", *Bioresource Technology*, 102(10), 5824-5830. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.089
- Cusick, R. D. and Logan, B. E. (2012), "Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell", *Bioresource Technology*, 107, 110-115. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.038
- Wang, G., Huang, L. and Zhang, Y. (2008), "Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr(VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells", *Biotechnology Letters*, 30(11), 1959-1966. https://doi.org/10.1007/s10529-008-9792-4
- 21. Tao, H. C., Li, W., Liang, M., Xu, N., Ni, J. R. and Wu, W. M. (2011), "A membrane-free baffled microbial fuel cell for cathodic reduction of Cu(II) with electricity generation", *Bioresource Technology*, 102(7), 4774-4778. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.057

## 專題演講 - 日月同輝 能源講座 @ 文化大學 107.8.6

為呼應政府推動電業變革政 策,日月光文教基金會與中國土木 水利工程學會八月六日共同主辦 「日月同輝講座」,邀請台電前董 事長黃重球以「面對能源轉型國際 電業新風貌」為題演講。



黄重球董事長



現場座無虛席



曾元一董事長引言



王炤烈理事長致贈感謝狀及總結



子媒體報

中時電子報 107.8.7 電力的未來在哪? https://www.chinatimes.com/ realtimenews/20180806003719-260405

聯合新聞網 107.8.7 電力供應將逐步以需求端為重 https://udn.com/news/story/7238/3294024