

连续流双室微生物燃料电池试验研究

张立成^{1,2}, 徐浩¹, 李亚飞¹, 程亚楠¹, 毛天广¹, 付岩³

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学建筑设计研究院, 辽宁 沈阳 110168; 3. 辽宁生产力促进中心, 辽宁 沈阳 110013)

摘要 目的 研究原水初始 pH 值、不同 NaCl 质量浓度和水力停留时间 (*HRT*) 对连续流双室微生物燃料电池的产电及污水处理效果的影响, 使其产电及污水处理效果可以达到最好。方法 试验以生活污水为研究对象, 自行设计连续流双室微生物燃料电池处理工艺装置进行试验。结果 在原水初始 pH 值为 8、NaCl 质量浓度为 5 g/L 和 *HRT* 为 24 h 时, 连续流双室微生物燃料电池产电及污水处理效果可以达到最好。结论 原水初始 pH 值、原水不同 NaCl 质量浓度和水力停留时间 (*HRT*) 对微生物燃料电池产电及污水处理效果的影响均较大。

关键词 连续流; 燃料电池; pH 值; 水力停留时间

中图分类号 X703

文献标志码 A

The Study of Continuous Cycle Double-microbial Fuel Cell

ZHANG Licheng^{1,2}, XU Hao¹, LI Yafei¹, CHENG Yanan¹, MAO Tian-guang¹, FU Yan³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Architectural Design and Research Institute, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 3. Liaoning Productivity Promotion Center, Shenyang, China, 110013)

Abstract: The paper studied the effect of initial pH value, different concentrations of NaCl and *HRT* of raw water on the electricity production and sewage treatment to find the best experimental conditions. Sewage was treated as research object and continuous cycle double-microbial fuel cell treatment process device was designed by self to study. When the initial pH value was 8, the concentrations of NaCl was 5 g/L and *HRT* was 24 h of raw water, electricity production and sewage treatment of the MFC could be best. The initial pH value, different concentrations of NaCl and *HRT* of raw water had great influence on the electricity production and sewage treatment.

Key words: continuous-flow; microbial fuel cell; pH value; *HRT*

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07202-0116); 辽宁省“百千万人才工程”入选项目 (2013921045)

作者简介: 张立成 (1964—), 男, 教授研究员级高级工程师, 博士, 主要从事污水深度处理与可再生能源利用等方面研究。

微生物燃料电池(MFC)是近年来新兴的一种产电方法,与传统能源相比,MFC有很多特点:①不会造成环境污染.MFC利用微生物将化学能转化成电能,只要不断向MFC中投加燃料,就可产电.在阳极区,微生物是催化剂,将阳极区内的有机物转化分解,这个过程会有电子、氢质子和二氧化碳产生.氢质子通过质子交换膜(PEM),电子通过外电路中的导线传递到阴极,在阴极区内,电子受体氧气被氢质子和电子还原,从而完成了整个产电的过程.②温和的产电条件.电池中的微生物一般来自生活污水或厌氧污泥,这些微生物中的产电菌一般在常温常压条件便可正常工作.③电池的燃料来源广泛.微生物燃料电池的燃料来源较多,如生活污水、剩余污泥中的有机物、餐饮废水等^[1-4].④可分解难降解物质.微生物燃料电池不仅可降解普通有机物,而且还可以降解含铬废水、苯酚、垃圾渗滤液、啤酒废水、猪场废水等含复杂有机物的污水^[5-10].⑤噪声低.传统的发电厂、发电机等发电装置,产电时噪声较大,而微生物燃料电池产电时几乎不发出声音,不会对周围环境造成噪声污染.

微生物燃料电池简单易操作,成本较其他产电装置低.其改进的方向主要是提高产电性能和有机物去除率.近几年许多研究者通过研究不同阴阳电极材料、不同污泥类型、不同质子传导途径和有机负载、电荷负载对MFC产电性能和有机物去除的影响^[11-17].B. OZKAYA等^[18]用一种新材料(Ti-TiO₂)作为MFC的阳极电极,同作为阳极电极的石墨相比,Ti-TiO₂作为阳极电极时电流密度是476.6 mA/m²,而石墨电极为31 mA/m²;PCR-DGGE分析显示,MFC中微生物主要是鲍希瓦氏菌、肠球菌、肠杆菌,在MFC中Ti-TiO₂是很有前景的一种电极.李顶杰等^[19]以取自北京高碑店污水处理厂的生活污水为研究对象,用5个双室MFC

组成串、并联的电池组系列,从而分别研究了MFC在不同的运行阶段、底物和电子受体对电池组产电性质的影响.试验得出:串、并联MFC组与单个MFC相比,可提高MFC的电压、电流.以O₂和KSCN作为不同电子受体时,串联电池组的输出电压(输出功率密度)分别可达1.186 V(18.83 mW/m²)和1.417 V(51.51 mW/m²),并联电池组输出电流(输出功率密度)可达3 mA(22.66 mW/m²)和6.86 mA(65.22 mW/m²).同样试验得出串联时引发的电池反极是因为电池组中电池间的差异,电流大时内阻较大的电池易呈现反极表象.A. P. BOROLE等^[20]利用改善性能的三维材料作为MFC的阳极,铁氰化物作为阴极,在阳极使用预先富集微生物菌群和持续供应电子来提高电流密度和能量转换效率.结果表明,当碳源每日的增加率从2.5 g/L升高到50 g/L时,功率密度由170 W/m³增至580 W/m³,库仑效率从90%下降到23%;当葡萄糖和乳酸作为底物时,库仑效率最大,同时达到最大电流密度15.1 A/m².

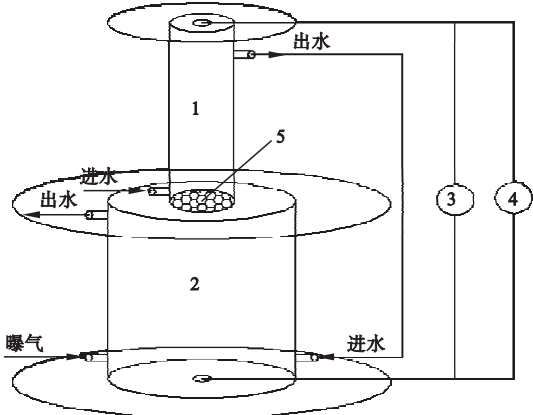
基于此,笔者通过阳极-阴极连续式循环的MFC来研究原水初始pH值、不同NaCl质量浓度和水力停留时间(HRT)等因素对MFC产电性能及COD的处理效果的影响,得出MFC运行的最佳试验条件.

1 试验

1.1 试验装置与材料

连续流双室微生物燃料电池为圆筒对接型,如图1所示.反应器材质为有机玻璃板,反应器上部为阳极室,其半径为30 mm,高为200 mm;下部为阴极室,其半径为60 mm,高为200 mm,中间由离子交换膜隔开.阴、阳两极的电极材料均为碳毡,碳毡在使用前,先用浓度为1 mol/L的HCl溶液浸泡1 h,然后再用去离子水冲洗干净直至电极呈中性.阳极室设有

3 个孔,分别用于进水、出水、固定电极;阴极室设有 4 个孔,分别用于进水、出水、固定电极和曝气。阴极和阳极外部分别与铜导线相连,中间加载高精度电阻箱(ZX21),电压值采用 UT-71D 数字电压表测量。整个试验过程微生物燃料电池在恒温箱中运行,反应器环境温度设定为 35℃。试验过程中,保持外电路电阻值恒定不变,电阻值设为1 000 Ω。



1. 阳极室;2. 阴极室;3. ZX21 型电阻箱;4. 电压表;5. 离子交换膜。

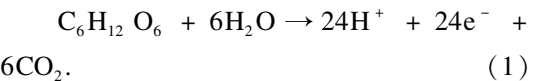
图 1 圆筒对接型 MFC 结构图

Fig. 1 The chart of round butt-type MFC

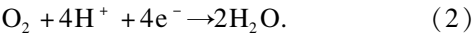
1.2 连续流双室 MFC 装置的启动

在微生物燃料电池的开始启动时,把在接种污泥中浸泡过的电极转移到电极室中,外电路接负载电阻 1 000Ω。本试验进水采用葡萄糖模拟污水,其他营养物质及其质量浓度为:NaHCO₃(3.13 g/L)、NH₄Cl (0.31 g/L)、KCl (0.13 g/L)、NaH₂PO₄·H₂O (0.75g/L)、CaCl₂(0.015 g/L)、MgSO₄(0.2g/L),微量元素及其质量浓度为FeSO₄·7H₂O(10 mg/L)、MnSO₄·H₂O (5 mg/L)、CoCl₂·6H₂O (1 mg/L)、ZnCl₂ (1 mg/L)、CuSO₄·5H₂O (0.1 mg/L)、H₃BO₃ (0.1 mg/L)、NiCl₂·6H₂O(0.24 mg/L)、EDTA(1 mg/L)。

整个微生物燃料电池的反应过程为
阳极:



阴极:



经过 35 d 的培养,微生物燃料电池的最大输出电压基本都稳定在 0.39 V 左右,结果表明双室微生物燃料电池系统已经稳定运行,电池启动完成。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 值对 MFC 产电及污水处理效果的影响

pH 是重要的水质参数,也是影响 MFC 运行效果的重要因素,其可以影响电极电势和产电微生物的活性。在 COD 质量浓度为 600 mg/L,NaCl 质量浓度为 5 g/L,水力停留时间为 24 h 时,微生物最适生长 pH 值为 5~9。利用 HCl 和 NaOH 溶液将 MFC 进水的 pH 分别调到 5、6、7、8、9,分析原水的初始 pH 值对于 MFC 装置运行效果的影响。

2.1.1 初始 pH 值对 MFC 产电的影响

初始 pH 对输出电压和输出功率密度的影响如图 2 所示。

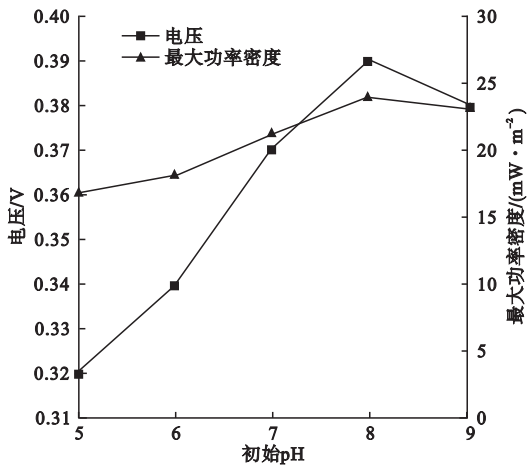


图 2 初始 pH 对输出电压和输出功率的影响

Fig. 2 The effect of different pH on the output voltage and power of MFC

由图 2 可知,MFC 的输出电压随着 pH 值的增加先从 0.32 V 增加到 0.39 V,再降到 0.38 V,功率密度随着 pH 值的增加先由 17 mW/m² 增加到 24 mW/m²,随后降到 23 mW/m²。原因在于葡萄糖是发酵型营养

基质,其在阳极的厌氧环境下会发酵产生酸,使得阳极环境中的 pH 进一步降低,在低 pH 的环境下产电菌的生长繁殖受到抑制,从而影响产电效果. 进水 pH 的提高能够中和厌氧发酵产生的酸,使环境中的 pH 始终维持在中性左右,这样能够促进产电菌的大量繁殖和产电.

2.1.2 初始 pH 值对 MFC 污水处理效果的影响

初始 pH 对 COD 去除率的影响如图 3 所示.

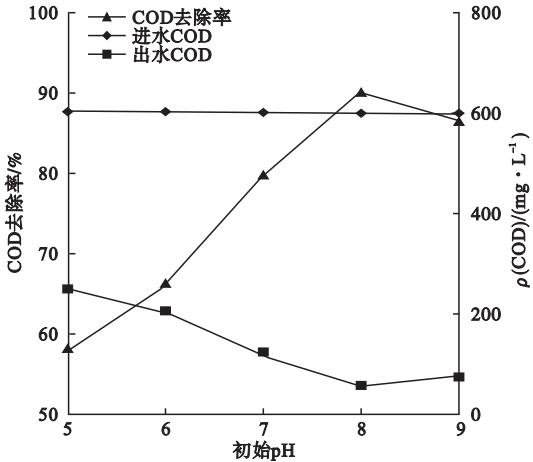


图3 初始 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 3 The effect of different pH on the removal rate of COD

由图 3 可知,系统随着 pH 值从 5 到 9 变化,模拟污水中 COD 的去除率依次为 58.3%、66.2%、80%、91%、86.6%,变化明显. 原因是较高的 pH 值更能够中和阳极厌氧发酵产生的酸,从而达到调节系统环境 pH 值的作用. 一方面,为一样微生物提供了更佳的生存环境,使其能够大量生长繁殖,从而降解更多的有机物;另一方面,提高进水初始 pH 值,能够促进厌氧发酵的产酸反应平衡正向移动,推动了反应的进行.

2.2 NaCl 质量浓度对 MFC 产电及污水处理效果的影响

为探讨原水的不同 NaCl 质量浓度对 MFC 装置的运行效果的影响,试验在 COD 质量浓度

为 600 mg/L, pH = 8, 水力停留时间为 24 h 时,通过分别调节 NaCl 质量浓度为 1 g/L、3 g/L、5 g/L 和 7 g/L 来测定.

2.2.1 NaCl 质量浓度对 MFC 产电的影响

NaCl 质量浓度对输出电压和功率密度的影响如图 4 所示.

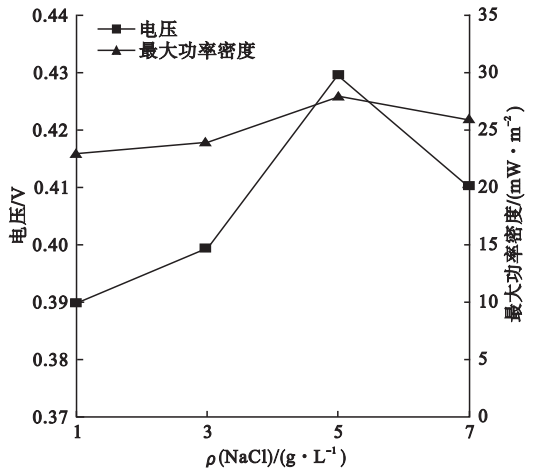


图4 NaCl 质量浓度对输出电压和输出功率的影响

Fig. 4 The effect of different concentrations of NaCl on the output voltage and power of MFC

由图 4 可知,当 NaCl 质量浓度小于 5 g/L 时,加大 NaCl 的投加量, MFC 系统的输出电压和功率密度增加;当 NaCl 质量浓度大于 5 g/L 时,继续加大 NaCl 的投加量, MFC 系统的输出电压和功率密度有所下降. 这是因为在一定的含盐量范围内,增加 NaCl 的投加量,可以提高电解质溶液的离子强度,同时降低微生物燃料电池的内阻,促进电子转移,从而能够获得更高的输出电压和功率密度. NaCl 质量浓度过高时,会提高溶液的渗透压,抑制产电菌的生长繁殖,甚至造成产电菌大量死亡,从而降低 MFC 系统的输出电压和功率密度.

2.2.2 NaCl 质量浓度对 MFC 污水处理效果的影响

NaCl 质量浓度对 COD 去除率的影响如图 5 所示.

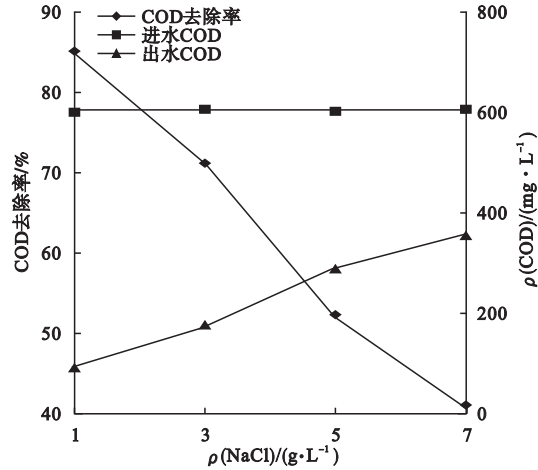


图 5 NaCl 质量浓度对 COD 去除率的影响
Fig. 5 The effect of different concentrations of NaCl on the removal rate of COD

由图 5 可知,MFC 系统对于模拟污水 COD 的去除率随着营养液中 NaCl 质量浓度升高而降低. 当 NaCl 质量浓度从 1 g/L 逐渐升高到 7 g/L 时,MFC 系统对于模拟污水 COD 的去除率从 85% 逐渐下降到 41%,而且下降趋势明显. 这是因为污水中 NaCl 质量浓度的逐渐升高会对微生物的活性产生一定的抑制作用. 当 NaCl 质量浓度超过一定值时,嗜盐菌成为污水中的优势菌群,因此会造成 MFC 系统对于模拟污水 COD 的去除率显著下降.

2.3 水力停留时间对 MFC 产电及污水处理效果的影响

在水处理中,水力停留时间(HRT)是一项重要的参数,合理地选择水力停留时间既可以达到预期的水处理和产电效果,还可以减少能源消耗. 因此试验在 COD 质量浓度为 600 mg/L,NaCl 质量浓度为 5 g/L,pH = 8 时,分别调节水力停留时间为 12 h、24 h 和 30 h,来讨论水力停留时间对 MFC 运行效果的影响.

2.3.1 水力停留时间对 MFC 产电的影响

水力停留时间对输出电压和输出功率密度的影响如图 6 所示.

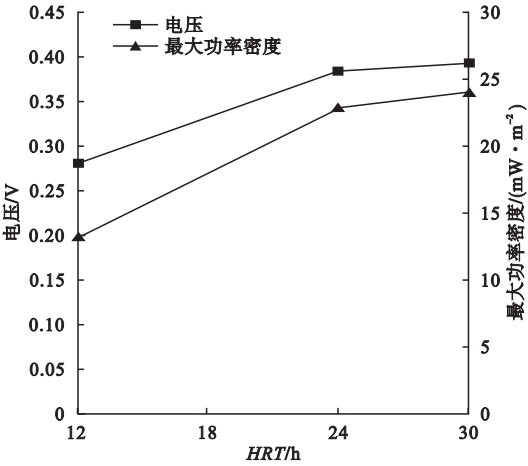


图 6 水力停留时间对输出电压和输出功率的影响
Fig. 6 The effect of different HRT on the output voltage and power of MFC

由图 6 可知,MFC 系统的输出电压和输出功率密度随着停留时间 12 h 增加到 32 h,而分别由 0.28 V 升高到 0.39V,13 mW/m² 增加到 24 mW/m². 但当水力停留时间超过 24 h 时,继续增加水力停留时间,MFC 系统的输出电压和功率密增加不再明显. 这是因为延长系统的水力停留时间,可以使有机物得到充分利用,且污水对产电菌的冲击逐渐减小,有利于其生长繁殖,从而使 MFC 系统的输出电压和功率密度不断增加. 但水力停留时间过长,虽然微生物可以充分利用有机物,但有机负荷却是逐渐降低的,因此 MFC 系统的输出电压和功率密度增加幅度越来越小. 综上所述,随着水力停留时间的不断延长,当有机负荷降低所造成的负面影响超过微生物充分利用有机物对 MFC 系统的输出电压和功率密度的正面影响时,MFC 系统的输出电压和功率密度会随着水力停留时间的延长升高非常缓慢.

2.3.2 水力停留时间对 MFC 污水处理效果的影响

水力停留时间对 COD 去除率的影响如图 7 所示.

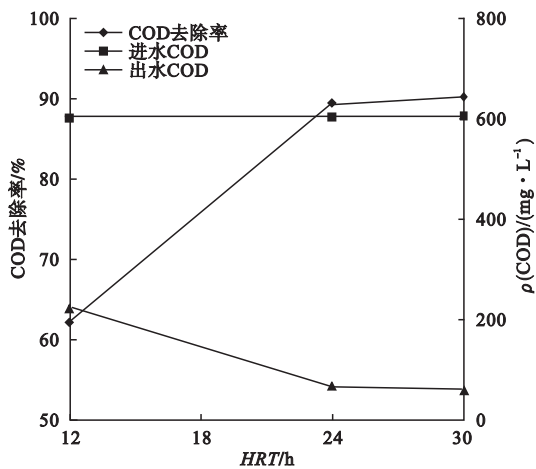


图7 水力停留时间对COD去除率的影响

Fig. 7 The effect of different HRT on the removal rate of COD

由图7可知,MFC对于系统COD的去除率随着水力停留时间的延长由62%升高至90%,但当水力停留时间超过24h后,继续延长水力停留时间,MFC对于系统COD的去除率变化不再明显,仅由89%变到90%。这是因为水力停留时间短会造成微生物降解有机物不完全,从而使MFC对于系统COD的去除率偏低,因此在一定范围内,延长水力停留时间,可以使微生物充分降解有机物,提高MFC对于系统COD的去除率。但当水力停留时间过长时,有机负荷逐渐降低,异养菌同产电菌竞争营养物质,由于营养物质不足而抑制异养菌生长,从而使MFC对于系统COD的去除率增加缓慢。

3 结 论

- (1)较高的初始pH值既能提高MFC的产电性能,又能促进异养菌降解污水,提高COD去除率。但当pH值过高时,微生物就会失去活性。
- (2)MFC中NaCl的质量浓度为5 g/L,可以提高输出电压和功率密度,得到较好的COD去除率,但NaCl的质量浓度过高时,输出电压和功率密度反而降低,COD的去除率也明显下降。

(3)水力停留时间24h时,微生物燃料电池的输出电压、功率密度和COD去除率得到很大的提高,当水力停留时间过长时,MFC对于输出电压、功率密度和COD去除率变化不再明显。

参考文献

[1] 张立成,常继勇,程亚楠,等.单室微生物燃料电池处理生活污水特性研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2014,30(5):931-937.
(ZHANG Licheng, CHANG Jiyong, CHENG Yanan, et al. Characteristics of treating domestic sewage using single-chamber microbial fuel cell[J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2014, 30(5):931-937.)

[2] BORZACCONI L, OTTONELLO G, CASTELLÓ E, et al. Denitrification in a carbon and nitrogen removal system for leachate treatment: performance of a upflow sludge blanket (USB) reactor [J]. Water science & technology, 1999, 40 (8):145-151.

[3] 樊立萍,苗晓慧.微生物燃料电池处理餐饮废水及同步发电性能研究[J].燃料化学学报, 2014,42(12):1506-1512.
(FAN Liping, MIAO Xiaohui. Study on the performance of microbial fuel cell for restaurant wastewater treatment and simultaneous electricity generation[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2014, 42 (12): 1506-1512.)

[4] GOUD R K, BABU P S, MOHAN S V. Canteen based composite food waste as potential anodic fuel for bioelectricity generation in single chambered microbial fuel cell (MFC): bio-electrochemical evaluation under increasing substrate loading condition [J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36 (10): 6210-6218.

[5] 周秀秀,顾早立,赫小旋,等.剩余污泥燃料电池处理含铬废水的效能及机理[J].中国环境科学, 2014,34(9):2245-2251.
(ZHOU Xiuxiu, GU Zaoli, HE Xiaoxuan, et al. Efficacy and mechanism of microbial fuel cell treating Cr (VI)-containing wastewater with excess sludge as substrate[J]. China environmental science, 2014, 34 (9): 2245-2251.)

[6] 丁巍巍,汪家权,吕剑,等.微生物燃料电池处理苯酚废水[J].合肥工业大学学报(自然科

- 学学报),2010,33(1):94-96,142.
(DING Weiwei, WANG Jiaquan, Lü Jian, et al. Treatment of phenol wastewater with microbial fuel cells[J]. Journal of Hefei university of technology (natural science), 2010, 33(1):94-96,142.)
- [7] 刘兵.微生物燃料电池处理含酚及特殊废水的应用研究[D].合肥:合肥工业大学,2009.
(LIU Bing. Applied research of phenolic and special wastewater treatment by microbial fuel cell[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009.)
- [8] 陈少华,汪家权,夏雪兰,等.双室微生物燃料电池同时去除废水中的苯酚和硝酸盐[J].环境工程学报,2012,6(3):891-895.
(CHEN Shaohua, WANG Jiaquan, XIA Xuelan, et al. Simultaneous removal of phenol and nitrate from wastewater using a dual chamber microbial fuel cell[J]. Chinese journal of environmental engineering, 2012, 6(3): 891-895.)
- [9] ABBASI U, WANG J, PERVEZ A, et al. Anaerobic microbial fuel cell treating combined industrial wastewater: correlation of electricity generation with pollutants [J]. Bioresource technology, 2016, 200:1-7.
- [10] 卢娜,周顺桂,张锦涛,等.利用玉米浸泡液产电的微生物燃料电池研究[J].环境科学,2009,30(2):563-567.
(LU Na, ZHOU Shungui, ZHANG Jintao, et al. Electricity generation from corn steepwater using microbial fuel cell technology [J]. Environmental science, 2009, 30(2): 563-567.)
- [11] MORENO L, NEMATİ M, PREDICALA B. Biokinetic evaluation of fatty acids degradation in microbial fuel cell type bioreactors[J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2015, 38(1):25-38.
- [12] 罗勇,骆海萍,覃邦余,等.盐度对MFC产电及其微生物群落的影响[J].中国环境学,2013,33(5):832-837.
(LUO Yong, LUO Haiping, QIN Bangyu, et al. Effects of salinity on power generation and the microbial community structure in the microbial fuel cells [J]. China environmental science, 2013, 33(5): 832-837.)
- [13] 黎嘉仪,骆海萍,袁也,等.不同阴极对微生物燃料电池产电性能的影响比较[J].环境工程学报,2014,8(8):3143-3148.
(LI Jiayi, LUO Haiping, YUAN Ye, et al. Comparison in performance of microbial fuel cells using different cathodes [J]. Chinese journal of environment engineering, 2014, 8(8): 3143-3148.)
- [14] LOBATO J, CANIZARES P, FERNANDEZ F J, et al. An evaluation of aerobic and anaerobic sludges as start-up material for microbial fuel cell systems [J]. New biotechnology, 2012, 29(3):415-420.
- [15] 赵书菊,郭庆杰,王许云,等.厌氧流化床微生物燃料电池处理废水的产电特性[J].环境科学学报,2010,30(3):513-518.
(ZHAO Shuju, GUO Qingjie, WANG Xuyun, et al. Electricity generation using an anaerobic fluidized bed microbial fuel cell [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2010, 30(3): 513-518.)
- [16] MIYAHARA M, KOUZUMA A, WATANABE K. Effects of NaCl concentration on anode microbes in microbial fuel cells [J]. AMB express, 2015, 5:34-42.
- [17] 安爱民,张爱华,张浩琛,等.影响微生物燃料电池产电性能主要因素分析及其性能测试[J].计算机与应用化学,2014,31(11):1287-1292.
(AN Aimin, ZHANG Aihua, ZHANG Haochen, et al. Analysis of main factors of the effects microbial fuel cell on performances of electricity production and performance test [J]. Computers and applied chemistry, 2014, 31(11):1287-1292.)
- [18] OZKAYA B, AKOGLU B, KARADAG D, et al. Bioelectricity production using a new electrode in a microbial fuel cell [J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2012, 35(7):1219-1227.
- [19] 李顶杰,何辉,卢翠香,等.串/并联微生物燃料电池的性能 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(2):338-343.
(LI Dingjie, HE Hui, LU Cuixiang, et al. Increasing voltage and current by connecting MFCS in series and parallel [J]. The Chinese journal of process engineering, 2009, 9(2): 338-343.)
- [20] BOROLE A P, HAMILTON C Y, VISHNIV-ETSKAYA T A. Enhancement in current density and energy conversion efficiency of 3-dimensional MFC anodes using pre-enriched consortium and continuous supply of electron donors [J]. Bioresource technology, 2011, 102(8):5098-5104.