

双筒型微生物燃料电池产电及污水净化特性的研究

梁鹏, 黄霞*, 范明志, 曹效鑫, 崔岳

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 构建了双筒型微生物燃料电池并考察了产电和污水净化特性, 在此基础上考察不同阳极填料对微生物燃料电池产电的影响。通过稳态放电法和电流中断法测量得到微生物燃料电池的内阻, 以颗粒石墨作为阳极填料的双筒型微生物燃料电池内阻为 $38.9\ \Omega$, 阳极内阻、欧姆内阻和阴极内阻分别为 5.1 、 14.1 和 $18.7\ \Omega$, 最大产电功率密度为 $6\ 253\ \text{mW/m}^3$, 双筒型微生物燃料电池的构型能有效提高单位体积质子膜面积。双筒型微生物燃料电池对 COD 的去除负荷为 $1.6\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 库仑效率约为 $10\%\sim 12\%$ 。阳极填料为大颗粒石墨、小颗粒石墨、碳毡和穿孔型碳毡的双筒型微生物燃料电池的内阻分别为 47 、 39 、 28 和 $33\ \Omega$, 稳定运行周期分别为 20 、 18 、 11 和 $18\ \text{d}$ 。从兼顾产电和稳定运行角度出发, 穿孔型碳毡和小颗粒石墨更适合用作 MFC 阳极填料。

关键词: 微生物燃料电池; 双筒型; 填料

中图分类号: X382; X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)02-0616-05

Characteristic in Electricity Generation and Wastewater Treatment by the Two-Cylinder Microbial Fuel Cells

LIANG Peng, HUANG Xia, FAN Ming-zhi, CAO Xiao-xin, CUI Yue

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A two-cylinder MFC, which is of new configuration, was constructed to study its power generation and waste water treatment performance. When the graphite granule was used in anode as packing material, the internal resistance was $38.9\ \Omega$. The anodic resistance, ohmic resistance and the cathodic resistance were 5.1 , 14.1 and $18.7\ \Omega$ respectively. The maximal power density was $6\ 253\ \text{mW/m}^3$. When the concentration of COD was higher than $1\ 000\ \text{mg/L}$, the removal load was $1.6\ \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ and the columbic efficient was $10\%\sim 12\%$. When the graphite granule with the diameter of $6\ \text{mm}$, the graphite granule with the diameter of $3\ \text{mm}$, carbon felt and the improved carbon felt were used as anode packing materials, the MFCs' resistances were 47 , 39 , 28 and $33\ \Omega$ and the stabilization cycles were 20 , 18 , 11 and $18\ \text{d}$, respectively. Considering steadily performance, the improved carbon felt and the graphite granule with diameter of $3\ \text{mm}$ are more suitable as anode packing material.

Key words: microbial fuel cell; two-cylinder; packing material

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 作为一种集污水净化和产电为一体的创新性污水处理与能源回收技术, 近年受到迅速的关 注^[1~5]。但目前 MFC 的输出电能密度较低, 使 MFC 离实用化尚有一定的距离。因此, 国内外研究的重点是提高 MFC 产电能力、降低成本并优化系统整体^[6~8]。目前主要是通过 对反应器结构的改进^[8~11]和新型高效材料 (阳极材料、阴极材料以及质子膜) 的研究^[12~15]来提高 MFC 的产电和污水净化性能。

填料型 MFC 可以增大 MFC 产电能力, 而以筒状质子膜作为增大 MFC 内电流通道可以有效降低 MFC 的内阻^[16,17], 所以本研究基于筒状质子膜构建双筒型微生物燃料电池。首先考察其产电特性, 确定表征 MFC 产电特性的内阻及其分布, 然后考察了不同进水负荷下双筒型 MFC 对污水的净化能力, 在此基础上分析了双筒型 MFC 内阻的分布, 最后针对双

筒型 MFC 阳极填料堵塞问题, 讨论了 4 种阳极填料对双筒型 MFC 运行周期的影响。

1 材料与方法

1.1 MFC 试验装置

本研究采用如图 1 所示的双筒型 MFC, 该装置将阴极室和阳极室整合在一起, 以筒状质子膜增大电池内电流通道, 降低 MFC 内阻, 在提高其产电能力的同时加强对污水的净化。双筒型 MFC 试验装置包括主体部分、水循环系统和电流采集系统 3 部分, MFC 主体部分包括阳极室、阴极室和质子膜 3 部分。

收稿日期: 2007-11-29; 修订日期: 2008-02-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA062329); 科技部国际科技合作计划项目 (2006DFA91120)

作者简介: 梁鹏 (1976~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为污水资源化与能源化, E-mail: liangpeng@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

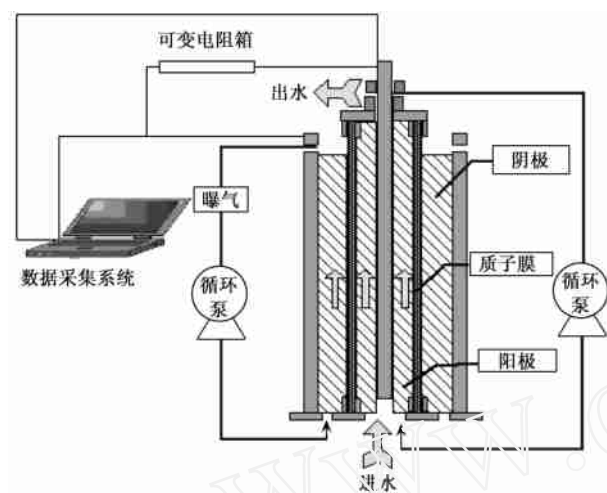


图1 双筒型 MFC 示意

Fig.1 Diagram of the two-cylinder MFC

阳极室位于装置的中心部,由质子膜围成圆柱体,容积 90 mL,充满填料,中间插入一根碳棒作为集电极,两端由顶盖和底座密封,以确保阳极室内部厌氧环境.在本研究中共使用了 4 种阳极室填料,见表 1. 阳极室底部留有布水层,保证进水均匀流入阳极室.

试验采用的质子膜为 Membrane International 公司生产的 Ultrex-7000,质子膜为圆筒状,作为阳极室的侧壁,紧密包裹住阳极填料,有效面积为 144 cm².

阴极室由质子膜和石墨套筒围成,容积为 287 mL,石墨套筒作为集电极.阴极室中填有与阳极室相同的填料,并插有饱和甘汞电极,用于测量阴极电势.

表 1 阳极室填料及其特性参数

Table 1 Characteristics of the packing materials			
填料名称	形状	重量/g	填料表面积/m ²
大颗粒石墨	圆柱体(φ6 mm)	81.36	0.045
小颗粒石墨	圆柱体(φ3 mm)	89.24	0.12
穿孔型碳毡	开孔圆柱体	2.86	0.78
碳毡	圆柱体	13.02	3.54

1.2 模拟污水成分

阳极进水以葡萄糖作为碳源,模拟生活污水,参考 Lovley 等^[18]的研究,进水主要成分有(mg/L): (NH₄)₂SO₄ 560; MgSO₄ · 7H₂O 200; CaCl₂ 15; FeCl₃ · 6H₂O 1; MnSO₄ · H₂O 20; NaHCO₃ 420; 葡萄糖 833.

1.3 双筒型 MFC 运行参数

阳极室水路包括进水和循环两部分,阳极室进水从反应器底端由进水泵进入阳极室,从顶部出水口流出.为了强化阳极室中基质向生物膜的传递,采

用循环泵对阳极室内的污水进行循环.由于阳极室体积较小,如果连续进水则流量很小,进水管路容易堵塞,因此采取半连续进水的方式,即固定阳极室进水流量为 37.5 mL/min,进水时间为 10 s,进水周期为 10 min,相当于连续进水流量为 0.625 mL/min,阳极循环部分溶液体积为 120 mL.通过示踪剂试验证实,在此条件下进水短流比例为 0.41%,可以忽略短流对反应器运行的影响.阳极循环流量为 12.5 mL/min.阴极室的供给液为 9 000 mg/L 的 NaCl 溶液,在锥形瓶中经过曝气后,由循环泵从阴极室底部进入,阴极室顶部出水口流出,再流回至锥形瓶中,连续循环,循环流量同阳极循环流量.阴极室溶液每天更换.

MFC 装置阳极室接种污泥取自清河污水厂消化污泥,污泥浓度为 2 000 mg/L,接种量为 200 mL.启动时外电阻设定在 10 000 Ω,待 MFC 运行稳定后降为 1 000 Ω.

1.4 测试和计算方法

采用稳态放电法测定 MFC 的表现内阻^[19].采用标准分析方法测定进出水 COD 浓度^[20].库仑效率 E 按照公式(1)^[21]计算:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{R F_i b_i \Delta S V} \times M$$

(1)

式中, U_i 为 t_i 时刻 MFC 输出电压, R 为外电阻, F_i 为法拉第常数(96 485 C/mol), b_i 为 1 mol COD 所对应的电子数(4e⁻ mol/mol), ΔS 为 COD 去除浓度(mg/L), V 为使用基质体积(L), M 为氧相对分子质量(等于 32 g/mol).

2 结果与分析

2.1 双筒型 MFC 的接种与启动

以小颗粒石墨作为阳极填料的双筒型 MFC 的启动情况如图 2 所示,为了将接种的微生物保持在反应器中,启动前期将阳极出水作为阳极进水,双筒型 MFC 输出电压 1 h 左右就从 29 mV 上升到 200 mV 并维持稳定.考虑到接种污泥量较高,阳极室供给的基质浓度下降较快,所以在 3.5 h 以后进水采用无菌葡萄糖溶液,电池输出功率持续上升至 10 h 达到最大,说明双筒型 MFC 的接种期在 10 h 以内,和普通填料型 MFC 相比,启动期缩短近一半^[20].

2.2 双筒型 MFC 输出功率及内阻分布

以小颗粒石墨为填料的双筒型 MFC 极化曲线和输出功率密度如图 3 所示,对 MFC 极化曲线拟合

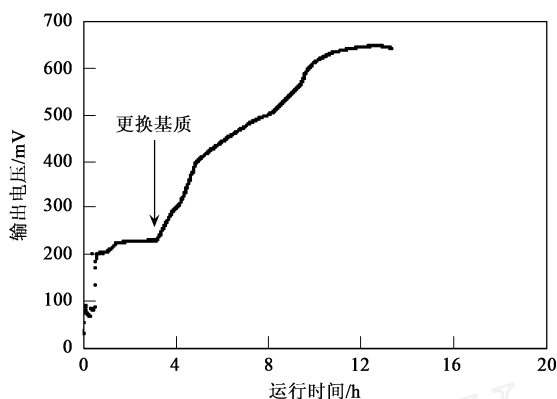


图2 双筒型 MFC 启动期输出电压的增加情况(外电阻10 000 Ω)

Fig.2 U changing with time at external resistance of 10 000 Ω after inoculation

可以得到 MFC 的内阻为 38.9Ω , 其最大产电功率密度为 $6\ 253 \text{ mW/m}^3$. 与本研究小组另一种填料型 MFC (平板型阴极-填料型阳极) 相比, 最大产电功率密度提高 2.5 倍. 主要原因是筒状质子膜提高 MFC 内电流通路, 使其内阻极大降低.

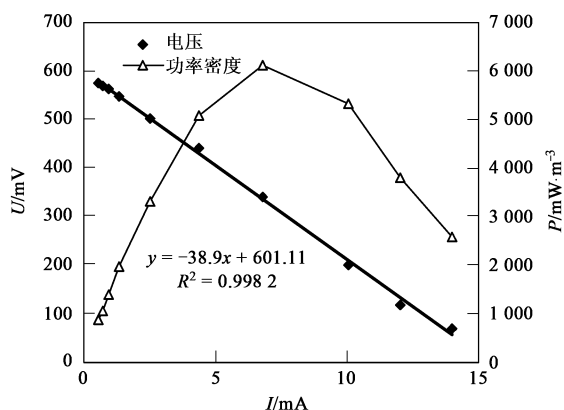


图3 双筒型 MFC 极化曲线及产电功率密度

Fig.3 Polarization curve and power density-current curve

结合电流中断法和极化曲线拟合结果可以得到 MFC 内阻分布如图 4 所示, 其中欧姆内阻、阴极内阻和阳极内阻是在装置连续运行 7 d 以后测定的试验结果. 由于 MFC 阳极室采用了填料型, 其阳极内阻占总内阻的比例为 13 %, 和平板型 MFC 内阻分布相比, 下降幅度较大. 由于本试验中没有采用 Pt 作为催化剂, 所以阴极内阻所占比例最大.

2.3 双筒型 MFC 对污水的净化特性

不同进水浓度下双筒型 MFC 对污水的净化特性如图 5 所示(外电阻为 200Ω). 当进水 COD 从 600 mg/L 上升到 $1\ 000 \text{ mg/L}$ 时, 进水负荷从 $1.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 上升到 $2.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, 去除负荷从 $0.7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

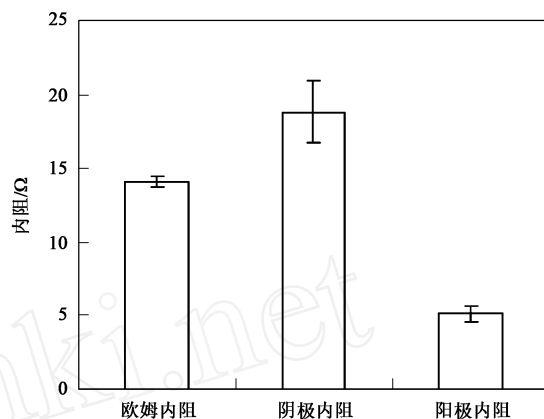


图4 双筒型 MFC 内阻分布

Fig.4 Distribution of the internal resistance of two-cylinder MFC

上升到 $1.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 当进水 COD 浓度从 $1\ 000 \text{ mg/L}$ 进一步增大时, 双筒型 MFC 对基质的去除负荷上升不显著, 说明该双筒型 MFC 对有机物最大去除负荷在 $1.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右, 高于一般城市污水填料型生物滤池对有机物的去除负荷^[22].

由于库仑效率表示的是产电量与降解有机物理论电量之比, 受到产电量和有机物去除量二者共同影响. 当进水负荷从 $1.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 上升到 $2.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (通过改变进水 COD 浓度实现), 系统去除负荷增加约 1 倍, 而产电仅增加 50 %, 所以库仑效率反而下降. 当进水负荷 COD 从 $2.4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 上升到 $3.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 进一步增大时, 双筒型 MFC 对基质的去除量基本维持稳定, 此时 COD 浓度的增加可以降低基质向阳极扩散的阻力, 一定程度上提高双筒型 MFC 对外供电量, 所以库仑效率缓慢上升. 双筒型 MFC 库仑效率较低的主要原因是其他非产电细菌对有机物的降解, 90 % 左右的有机物被降解而未用于产电, 主要原因是葡萄糖作为基质时很多非

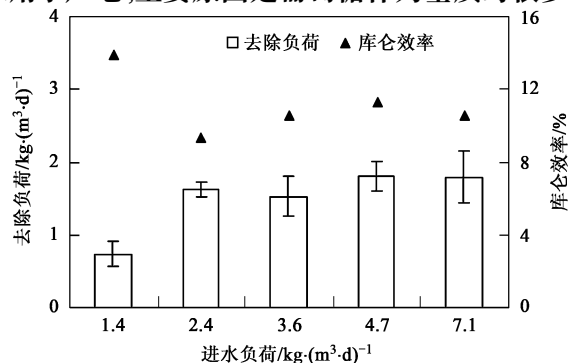


图5 双筒型 MFC 的 COD 去除负荷和库仑效率

Fig.5 Coulombic efficiency and COD loads changed with COD concentrations in influent

产电菌(如产酸菌等)对有机物进行降解.

2.4 双筒型 MFC 阳极填料比较

由于采用葡萄糖作为有机底物,大量非产电菌在填料中生长,导致堵塞严重,需要考虑防止堵塞,确保 MFC 运行稳定.大颗粒石墨、小颗粒石墨、碳毡和穿孔型碳毡 4 种填料作为阳极填料,其最大稳定运行周期(堵塞导致产电下降不超过 20%)和阳极内阻如图 6 所示.碳毡的内阻最小,其产电能力最大,但其稳定运行周期最短,而且难于反冲洗.大颗粒石墨作为填料的 MFC 运行周期最长,但其内阻最大,产电密度最低.而小颗粒石墨和穿孔型碳毡的内阻相对较小,也便于反冲洗防止堵塞,可以作为双筒型 MFC 的阳极填料.

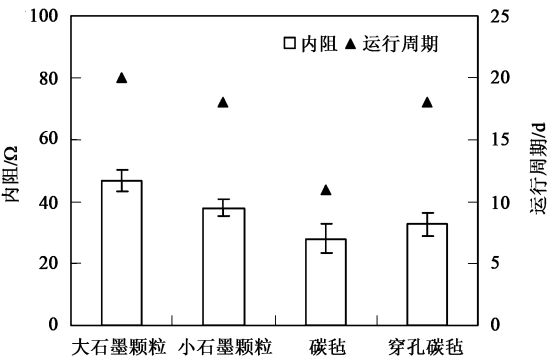


图 6 4 种不同阳极填料 MFC 的内阻及运行周期

Fig. 6 Internal resistances and the stabilization cycles of the four type MFCs

3 讨论

与 He 等^[12]试验的上流式填料型 MFC 相比,双筒型 MFC 从结构上增加了单位体积质子膜面积,降低 MFC 内阻.如表 2 所示,两者的面积功率密度相近,但由于双筒型 MFC 结构更为紧凑,在装置相同体积时,双筒型 MFC 质子膜面积大约是填料型 MFC 的 10 倍,因此,体积功率密度大约为填料型 MFC 的 10 倍.双筒型 MFC 提高质子膜密度,能有效提高 MFC 单位体积产电密度.

表 2 2 种填料型 MFC 结构及产电比较

Table 2 Comparison of the two types of MFCs

项目	双筒型	填料型
内阻/Ω	38	84
质子膜密度/cm ⁻¹	0.378	0.037 9
质子膜面积/cm ²	148	29
反应器体积/mL	380	770
体积功率密度/mW m ⁻³	6 253	644
面积功率密度/mW m ⁻²	161	170

4 结论

- (1) 双筒型 MFC 启动期 10 h,为平板型填料阳极 MFC 的启动期的 1/2.
- (2) 当小颗粒石墨为填料时双筒型 MFC 的内阻为 38.9 Ω,其阳极内阻为 5 Ω,阴极内阻 19 Ω,欧姆内阻 14 Ω,其最大产电功率密度为 6 253 mW/m³,双筒型 MFC 的构型能极大提高 MFC 产电功率.
- (3) 双筒型 MFC 对污水的去除负荷为 1.6 kg/(m³ d),库仑效率在 10%~12%.
- (4) 4 种填料 MFC 内阻越低,其稳定运行周期越短,主要原因是内阻非产电菌在填料间隙生长导致堵塞.从兼顾产电和稳定运行出发,穿孔型碳毡和小颗粒石墨更适合作 MFC 阳极填料.

参考文献:

[1] Rabaey K,Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. Trends in Biotechnology, 2005, 23 (6) : 291-298.

[2] Logan B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation [J]. Water Science and Technology, 2005, 52 (1-2) : 31-37.

[3] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (17) : 5181-5192.

[4] He Z, Angenent L T. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells [J]. Electroanalysis, 2006, 18 (19-20) : 2009-2015.

[5] Lovley D R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2006, 17 (3) : 327-332.

[6] 黄霞,梁鹏,曹效鑫,等. 无介体微生物燃料电池研究进展[J]. 中国给水排水, 2007, 23 (4) : 1-6.

[7] 连静,冯雅丽,李浩然,等. 微生物燃料电池的研究进展[J]. 过程工程学报, 2006, 6 (2) : 334-338.

[8] He Z, Wagner N, Minteer S D, et al. An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance Spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (17) : 5212-5217.

[9] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (7) : 2281-2285.

[10] Min B, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (21) : 5809-5814.

[11] Logan B, Cheng S, Watson V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (9) : 3341-3346.

[12] 黄霞,范明志,梁鹏,等. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给水排水, 2007, 23 (3) : 8-14.

- [13] Rozendal R A, Hamelers H V, Molenkamp R J, *et al.* Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes[J]. *Water Research*, 2007, **41** (9) : 1984-1994.
- [14] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8** (3) : 489-494.
- [15] 尤世界, 赵庆良, 姜瑞秋. 电极构型对空气阴极生物燃料电池发电性能的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27** (11) : 2159-2163.
- [16] Rabaey K, Clauwaert P, Aelterman P, *et al.* Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (20) : 8077-8082.
- [17] You S J, Zhao Q L, Zhang J N, *et al.* A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **162** (2) : 1409-1415.
- [18] Lovley D R, Phillips E J. Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1988, **54** : 1472-1480.
- [19] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 微生物燃料电池表观内阻的构成和测量[J]. *环境科学*, 2007, **28** (8) : 1894-1898.
- [20] 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆, 等. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 211-213.
- [21] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 填料型微生物燃料电池产电特性的研究[J]. *环境科学*, 2008, **29** (2) : 512-517.
- [22] 布库鲁, 扬健. 高负荷生物滤池处理城市污水研究进展[J]. *环境工程*, 2004, **22** (1) : 22-25.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn