

阳极厚度对填料型微生物燃料电池产电性能的影响

钟登杰¹, 陈 阳², 梁 鹏¹, 曹效鑫¹, 黄 霞¹

(1. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 在阴极厚度 (100 mm) 一致时, 研究了不同阳极厚度 (100、30 和 10 mm) 对填料型微生物燃料电池内阻、功率密度和库仑效率的影响。以乙酸钠为基质, 采用厌氧污泥接种, 三个反应器的启动期基本相同 (10 ~ 11 d)。运行稳定后, 三个反应器的内阻分别为 (19.7 ± 5.1) 、 (19.9 ± 5.4) 、 $(22.2 \pm 6.0) \Omega$, 阳极内阻分别为 (1.1 ± 0.2) 、 (1.6 ± 0.4) 、 $(3.4 \pm 0.2) \Omega$; 最大面积功率密度分别为 (689 ± 128) 、 (672 ± 74) 、 $(637 \pm 87) \text{ mW/m}^2$; 最大体积功率密度分别为 (3.4 ± 0.6) 、 (5.2 ± 0.6) 、 $(5.8 \pm 0.8) \text{ W/m}^3$; 库仑效率分别为 $(15.1 \pm 1.8)\%$ 、 $(18.8 \pm 2.1)\%$ 和 $(19.6 \pm 0.8)\%$ 。可见, 随着阳极厚度的增大, 反应器的内阻减小, 最大面积功率密度增大, 但体积功率密度和库仑效率减小。

关键词: 微生物燃料电池; 阳极厚度; 内阻; 产电功率; 库仑效率

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2009)07 - 0009 - 04

Effect of Anode Thickness on Electricity Generation of Packing-type Microbial Fuel Cell

ZHONG Deng-jie¹, CHEN Yang², LIANG Peng¹, CAO Xiao-xin¹, HUANG Xia¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of anode thickness (100, 30 and 10 mm) on internal resistance, power density and Coulombic efficiency (C_E) of the packing-type microbial fuel cell was studied. The cathode thickness was kept at a constant 100 mm. The three microbial fuel cells (MFCs) were started up using acetate as substrate and anaerobic activated sludge as inoculums after inoculations for 10 to 11 days. After stable electricity generation is attained, the total resistance values of the three MFCs are $(19.7 \pm 5.1) \Omega$, $(19.9 \pm 5.4) \Omega$ and $(22.2 \pm 6.0) \Omega$ respectively. The anode resistance values are $(1.1 \pm 0.2) \Omega$, $(1.6 \pm 0.4) \Omega$ and $(3.4 \pm 0.2) \Omega$ respectively. The maximum power densities normalized by surface area (P_A) are $(689 \pm 128) \text{ mW/m}^2$, $(672 \pm 74) \text{ mW/m}^2$ and $(637 \pm 87) \text{ mW/m}^2$, the maximum power densities normalized by volume (P_V) are $(3.4 \pm 0.6) \text{ W/m}^3$, $(5.2 \pm 0.6) \text{ W/m}^3$ and $(5.8 \pm 0.8) \text{ W/m}^3$, and the C_E are $(15.1 \pm 1.8)\%$, $(18.8 \pm 2.1)\%$ and $(19.6 \pm 0.8)\%$, respectively. It is concluded that when the anode thickness increases, the internal resistance, P_V and C_E of the three MF-

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA062329); 教育部国际合作项目 (2006DFZ91120); 中国博士后科学基金资助项目 (20080440375)

Cs decrease while the P_A increases

Key words: microbial fuel cell; anode thickness; internal resistance; electricity-generation power; Coulombic efficiency

微生物燃料电池 (MFC) 是在微生物的催化作用下, 直接将有机物中的化学能转化为电能的装置^[1], 主要由阳极室、阴极室和质子膜构成。作为一种新型的清洁能源生产技术, MFC 在产电的同时还能处理废水^[2~6]、去除硫化氢^[7]、产氢^[8,9]和修复地下水^[10]。与传统的废水处理工艺相比, MFC 产泥量少、不产生甲烷, 从而节省污泥和气体处理费用。但 MFC 的产电功率密度低, 与氢氧燃料电池相比, 差 3~4 个数量级^[11]。为了提高 MFC 的产电功率和处理废水的效率, 目前的研究主要集中在产电微生物筛选和 MFC 结构优化两个方面^[12]。对于优化 MFC 结构, 可以通过优化阳极、阴极和质子膜材料, 提出新型的 MFC 结构和运行方式等来实现^[13~18]。阳极作为产电微生物的载体, 同时传递产电微生物产生的电子, 对 MFC 的产电能力具有很大的影响^[19]。填料型 MFC 在阳极使用碳毡、石墨粒等物质作为填充材料以增大阳极表面积, 有利于产电微生物的附着生长。阳极面积的增加将导致 MFC 总体积的增加, 不利于提高单位体积的 MFC 产电能力。所以合适的阳极厚度对 MFC 的产电性能及其处理废水的效果都有影响。然而, 在以往的研究中很少涉及到这方面的内容。笔者设计了三个阴极室厚度一致但阳极厚度不同的 MFC, 用来研究阳极室厚度对产电性能和处理废水的影响。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置见图 1。

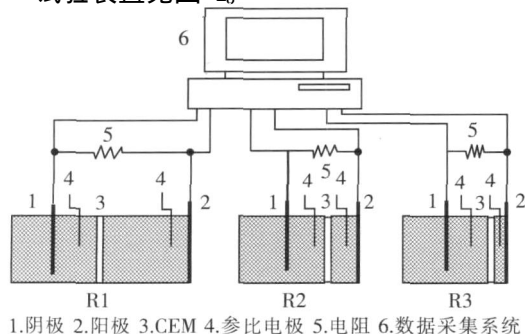


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental apparatus

为了考察阳极室厚度对 MFC 产电的影响, 同时运行三个不同阳极厚度的两室型 MFC 反应器。三个反应器的阴极室厚度均为 100 mm, 为空气型生物阴极。1号 MFC (R1) 的阳极室厚度为 100 mm, 2号 MFC (R2) 的阳极室厚度为 30 mm, 3号 MFC (R3) 的阳极室厚度为 10 mm。分隔材料为阳离子交换膜 (CEM); 填料为石墨碳毡, 尺寸为 5~10 mm。数据采集系统为 DAQ2213, 外电阻 (R_{ex}) 为可调电阻箱, 参比电极为饱和甘汞电极。

1.2 微生物接种与运行

混合菌种取自北京市清河污水处理厂的厌氧活性污泥, 在室温下以 1.64 g/L 的乙酸钠溶液为基质厌氧培养 24 h 后, 按每升阳极室体积加入 20 mL 接种污泥。

阳极室和阴极室溶液都通过恒流泵循环, 流速分别为 0.72、10.44 L/h。阳极室基质为: NaAc, 1.64 g/L; NH_4Cl , 0.5 g/L; KH_2PO_4 , 0.3 g/L; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/L; KCl, 0.1 g/L。阴极室基质为: 以等浓度的 NaCl 代替阳极基质中的 NaAc, 并加入 2 g/L 的 NaHCO_3 。

在阳极室发生的阳极反应中, NaAc 是唯一的电子供体, 因而可以通过观察阳极电势来监测 NaAc 是否消耗完, 当阳极电势发生急剧下降时, 可以确定 NaAc 的浓度已低至不能供产电微生物正常产电, 这时需要再投加 NaAc 以维持产电。阴极室基质用 1 mol/L 的 HCl 调节, 阳极室基质用 1 mol/L 的 NaOH 调节, 使其溶液的 pH 值保持在 6~8, 运行时外电阻为 500 Ω (测定极化曲线时除外)。

1.3 电化学检测

MFC 的输出电压 (E) 由数据采集系统自动记录存储, 外电阻 (R_{ex}) 的大小通过可调电阻箱控制, 电流根据公式 $I = E/R_{ex}$ 计算得到。采用稳态放电法测定 MFC 的内阻。测定 MFC 在不同外阻条件下稳定放电时的输出电压随电流变化的极化曲线, 对极化曲线的欧姆极化区数据进行拟合, 所得斜率即为 MFC 的内阻^[11]。

1.4 功率和库仑效率的计算

面积功率密度和体积功率密度的计算公式为:

$$P_A = \frac{E^2}{AR_{ex}} \quad (1)$$

$$P_V = \frac{E^2}{VR_{ex}} \quad (2)$$

式中 P_A 、 P_V ——分别为面积和体积功率密度

A ——分隔材料表面积

V ——反应器体积

库仑效率的计算公式为:

$$C_E = \frac{8 \int Idt}{FV\Delta COD} \quad (3)$$

式中 C_E ——库仑效率

t ——反应时间

F ——法拉第常数

ΔCOD ——COD 变化值

2 结果与讨论

2.1 微生物燃料电池的启动

MFC 接种厌氧活性污泥后,其产电需要经过一个启动期才能达到稳定。R1~3 在接种后,当外阻为 5 000 Ω 时,其输出电压随时间的变化如图 2 所示。

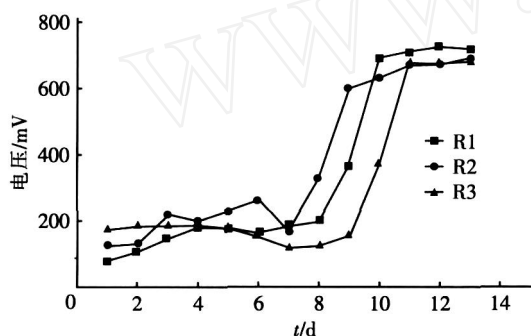


图 2 接种污泥后 R1~3 的输出电压随时间的变化

Fig 2 Variation of output voltage of R1 - 3 with time after inoculations

由图 2 可见,R1~3 的输出电压在 10~11 d 后均达到稳定,分别为 691、666 和 676 mV。

2.2 MFC 的内阻

经测定,R1~3 的总内阻分别为 (19.7 $\pm$ 5.1)、(19.9 $\pm$ 5.4)、(22.2 $\pm$ 6.0) Ω 。

对于 MFC 来说,内阻是产电的阻力,所以内阻是评价 MFC 产电性能的一个重要指标。内阻主要包括三个部分:活化内阻、欧姆内阻和传质内阻。活化内阻是由微生物的代谢过程及电子的传递引起的,欧姆内阻是电极中电子和电解质中离子(质子)传递时受到的阻力引起的,传质内阻是反应物和生

成物由于传质限制引起的^[11]。R1~3 阳极室厚度的不同导致其阳极室大小也不同,从而其生物量不一样。阳极室越厚越大则电极上的微生物越多,活化内阻越小;但这增加了电解质中离子(质子)传递的距离,使欧姆内阻增大。阳极内阻将由这两个因素决定。R1~3 的阳极内阻分别为 (1.1 $\pm$ 0.2)、(1.6 $\pm$ 0.4) 和 (3.4 $\pm$ 0.2) Ω ,即随着阳极厚度的增加则阳极内阻减小。

2.3 MFC 的功率密度

对于一个特定的 MFC 装置来说,常用功率密度来衡量其产电性能。功率密度分为面积功率密度和体积功率密度。

测定结果显示,R1~3 的最大面积功率密度分别为 (689 $\pm$ 128)、(672 $\pm$ 74)、(637 $\pm$ 87) mW/m²,即随着阳极室厚度的增加,反应器的最大面积功率密度增大。这是由于阳极室厚度的增加,增大了 MFC 阳极可附着的生物量,降低了阳极内阻和总内阻,从而使最大面积功率密度增大。

R1~3 的最大体积功率密度分别为 (3.4 $\pm$ 0.6)、(5.2 $\pm$ 0.6)、(5.8 $\pm$ 0.8) W/m³。对 MFC 来说,大多采用总体积功率密度来衡量产电功率。从体积功率密度来看,随着阳极室厚度的减小,反应器的总体积减小,而体积功率密度增大。

2.4 库仑效率

产电是运行 MFC 的主要目的之一。为了从体系中获取更多的能量,应尽可能地将生物质中的电子转化为电流。库仑效率是指用于产电的那部分电子占总电子数的比例。R1~3 的库仑效率分别为 (15.1 $\pm$ 1.8)%、(18.8 $\pm$ 2.1)%、(19.6 $\pm$ 0.8)%。由此可见,随着阳极室厚度的增加,MFC 的库仑效率降低。这可能是由于随着阳极室厚度的增大,其单位体积内的产电微生物减少所致。

3 结论

三个不同阳极厚度的 MFC 的启动周期均为 10~11 d。

随着阳极厚度的增加,阳极室附着的产电微生物数量也增加,有利于降低反应器的内阻和增大 MFC 的最大面积功率密度。但随着阳极室厚度的增加,反应器的体积功率密度减小。

随着阳极室厚度的减小,反应器的库仑效率增大。R1~3 的库仑效率分别为 (15.1 $\pm$ 1.8)%、(18.8 $\pm$ 2.1)% 和 (19.6 $\pm$ 0.8)%。

参考文献:

- [1] 尤世界,赵庆良,姜珺秋. 废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1786 - 1790.
- [2] Wang X, Feng Y J, Lee H. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell [J]. Water Sci Technol, 2008, 57(7): 1117 - 1121.
- [3] Kargi F, Eker S. Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu-Au electrodes [J]. J Chem Technol Bio-technol, 2007, 82(7): 658 - 662.
- [4] Logan B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation [J]. Water Sci Technol, 2005, 52(1 - 2): 31 - 37.
- [5] Min B, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(21): 5809 - 5814.
- [6] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(7): 2281 - 2285.
- [7] Zhang L, De Schryver P, De Gussem B, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review [J]. Water Res, 2008, 42(1 - 2): 1 - 12.
- [8] Rozendal R A, Jernaglass A W, Hamelers H V M, et al. Hydrogen production with a microbial biocathode [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(2): 629 - 634.
- [9] Oh S E, Logan B E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies [J]. Water Res, 2005, 39(19): 4673 - 4682.
- [10] Morris J M, Jin S. Feasibility of using microbial fuel cell technology for bioremediation of hydrocarbons in groundwater [J]. J Environ Sci Health Part A, 2008, 43(1): 18 - 23.
- [11] 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.
- [12] 黄霞,梁鹏,曹效鑫,等. 无介体微生物燃料电池的研究进展 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(4): 1 - 6.
- [13] Li Z L, Yao L, Kong L C, et al. Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking [J]. Bioresour Technol, 2008, 99(6): 1650 - 1655.
- [14] Liu H, Cheng S, Huang L P, et al. Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells [J]. J Power Sources, 2008, 179(1): 274 - 279.
- [15] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. Electrochem Commun, 2006, 8(3): 489 - 494.
- [16] 曹效鑫,梁鹏,黄霞. “三合一”微生物燃料电池的产电特性研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1252 - 1257.
- [17] Fan Y Z, Hu H Q, Liu H. Enhanced coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration [J]. J Power Sources, 2007, 171(2): 348 - 354.
- [18] You S J, Zhao Q L, Zhang J, et al. Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells [J]. Biosens Bioelectron, 2008, 23(7): 1157 - 1160.
- [19] 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.

作者简介:钟登杰(1974 -), 男, 重庆人, 博士, 研究方向为污水资源化利用。

电话: 13552638986

E-mail: djzhong@tsinghua.edu.cn

通讯作者:黄霞

收稿日期: 2008 - 11 - 18

保护水资源, 保护水环境, 防治水污染