## 基于 pH 值调控的沉积型微生物燃料电池(SMFC)运行特性

## 吴瑾妤¹ 赵 娟¹ 李秀芬¹\*\* 陈 坚²

(1. 江南大学环境生物技术研究室, 无锡, 214122; 2. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡, 214122)

摘 要 以蓝藻发酵液为处理对象,分别研究两极区 pH 值对沉积型微生物燃料电池( Sediment Microbial Fuel Cell , SMFC) 运行特性的影响. 结果表明,阳极碱性( pH = 8.5) 阴极酸性( pH = 5.5) 时 SMFC 输出功率最高 (83.55 mW  $\cdot$  m $^{-2}$ ),COD 去除率(63%)仅次于阴、阳极中性( 阴、阳极 pH 值均为 7) 时(48.74 mW  $\cdot$  m $^{-2}$ , 68%). 通过稳态放电法确定阳极碱性阴极酸性条件下最大输出功率达 98.94 mW  $\cdot$  m $^{-2}$  极化曲线拟合其内阻 为360  $\Omega$ . 此外,从电池电势方面进一步考察 SMFC 产电特性. 研究结果表明可以通过调节阴阳极 pH 优化 SMFC 产电性能.

关键词 沉积型微生物燃料电池,pH,蓝藻发酵液.

沉积型微生物燃料电池( Sediment Microbial Fuel Cell , SMFC) 是一种典型的无膜微生物燃料电池 ( MFC) ,由埋在厌氧底泥中的阳极和悬于好氧水体中的阴极组成,利用污泥的沉降性 将阴阳极两区域自然分离. 其结构简单,成本低廉,十分接近自然湖泊水体,对 MFC 技术走向实用化以及湖泊的底泥修复等都具有很大的研究价值. 微生物在阳极区代谢活动( 一系列产生电子和质子的氧化还原反应) 产生的电势与阴极区电子受体之间的电势差是 MFC 产生生物电流的来源. 阳极区 pH 值影响底物代谢活动进而影响电子和质子产生的速度和浓度,阴极区 pH 值则是影响 SMFC 阴极区电子、质子与氧气的还原反应的重要因素. 叶晔捷等[1] 研究单室 MFC 中 pH 值为 7.5 时产电最高. 低 pH 值条件下微生物代谢受影响,降解底物转移电子至阳极的速度慢,导致体系内阻大,功率输出小. Zhuang 等[2] 通过改善空气阴极双室 MFC 阴阳极 pH ( 阳极 pH = 10 ,阴极 pH = 2 ),获得最大功率 29.9 W·m $^{-3}$  . 张丽彬等 $^{[3]}$ 研究表明,构型、电极材料不同时,pH 对 MFC 性能影响不同.

太湖蓝藻近年来大规模爆发。造成了严重的环境问题. 蓝藻中蛋白质等营养成分丰富,是一类具有较高资源化利用价值的固体废弃物. 新鲜蓝藻有细胞壁且浮在水面故较难降解,而蓝藻发酵液中富含蛋白、碳水化合物以及有机酸等,易于直接为 SMFC 利用.

本文以太湖蓝藻发酵液为燃料。研究两极区 pH 值对 SMFC 运行特性的影响,不仅可为蓝藻水的无害化、资源化提供一种新方法,也可丰富和拓展 MFC 的应用领域,具有重要的理论和实践意义。

## 1 材料与方法

#### 1.1 实验装置与材料

实验构建的单室无介体 SMFC 结构示意如图 1 所示. 装置主体为 2000 mL 烧杯 ,阴阳极均为无催化剂碳毡( $\phi$  80 mm × 10 mm ,北京三业碳素),外接电阻 800  $\Omega$ . 电极均用 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液浸泡去除杂质离子,再用 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 浸泡,最后用去离子水浸泡冲洗. 装置内由阳极污泥沉降性自然形成阴阳极区界面(阴、阳极区均为 800 mL),阳极碳毡距烧杯底部 2 cm,阴极碳毡上表面与缓冲液液面平齐以保证与空气接触.

#### 1.2 蓝藻发酵液

蓝藻发酵产酸方法参见文献 [4-5]. 蓝藻发酵液组成为( $g \cdot L^{-1}$ ): 乙醇 0.17; 乙酸 2.19; 丙酸 0.50; 异丁酸 0.50; 丁酸 0.94; 异戊酸 0.31; 戊酸 0.24; 蛋白 0.90; 多糖 0.42.

<sup>2010</sup>年6月29日收稿.

<sup>\*</sup> 江苏省自然科学基金(BK2007022, BK2008107); 国家自然科学基金项目(21076097)资助.

<sup>\*\*</sup>通讯联系人, Tel: 0510-85326516; E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

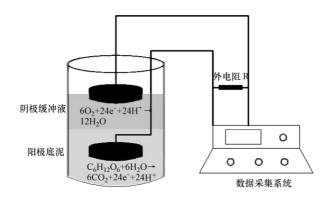


图 1 SMFC 结构示意图

Fig. 1 Schematic of SMFC

#### 1.3 SMFC 接种微生物及运行

接种污泥为无锡芦村污水处理厂消化池厌氧消化污泥. 阳极混合液为接种污泥(  $VS = 22~g \cdot L^{-1}$  ) 、蓝藻发酵液( COD = 4000~mg)、磷酸盐缓冲液(  $4.090~g \cdot L^{-1}~Na_2HPO_4$ 、2.  $544~g \cdot L^{-1}~NaH_2PO_4$ 、0.  $31~g \cdot L^{-1}~NH_4Cl$ 、0.  $31~g \cdot L^{-1}~KCl$ ) 及  $12.5~mL \cdot L^{-1}$ 微量元素溶液<sup>[6]</sup>. 阴极磷酸盐缓冲液主要成分为(  $g \cdot L^{-1}$ ): KCl 0. 1; NaCl 1. 0;  $Na_2HPO_4$  2. 75;  $KH_2PO_4$  4. 22.

5 套 SMFC 平行装置在室温条件下间歇式运行. 使用磷酸( 88%) /1 mol • L  $^{-1}$  NaOH 调节阴/阳极区 初始 pH 值分别为 7/5.5、7/7、7/8.5、5.5/8.5 、8.5/8.5 ,考察阴、阳极 pH 对 SMFC 运行特性的影响. 运行前阳极充氮气 1 min ,当 SMFC 电压上升至最高点并逐步下降后稳定 24 h 即认为一个运行周期完成,更换阴极缓冲液和阳极底物,重复运行. MFC 的输出电压通过数据采集仪( 北京瑞博华,RBH8223h 型) 连续采集,并通过计算机由专用软件记录分析,记录频率为 1 次 •  $h^{-1}$ .

#### 1.4 分析方法

水质指标测定:  $COD_pH$  的测定均采用国家标准方法. EPS 中蛋白、多糖含量分别采用考马斯亮蓝法、苯酚-硫酸法测定 $^{[7]}$ . 挥发性有机酸 VFA 使用气相色谱进行测定.

电化学特性测定与计算: 电压 U 由数据采集器自动记录 ,电流 I 由欧姆定律 I=U/R 计算 R 为外电阻(800  $\Omega$ ); 功率密度 P=IU/A A 为阳极投影面积( $\mathbf{m}^2$ ); 内阻通过极化曲线进行估算.

MFC 的极化曲线测定采用稳态放电法 ,当 SMFC 稳定后依次改变电池的外电阻(  $100~\Omega$ — $30~k\Omega$ ) ,每次调节电阻后记录对应的稳定电压值 ,每个外电阻至少重复 2~ 次. 以饱和甘汞电极( SCE , +0.242~ V vs. 标准氢电极 ,如无特别说明 ,以下所有电势数据均相对于本甘汞电极) 为参比电极 ,测量阴阳极电势 181 .

## 2 结果与讨论

#### 2.1 阴、阳极 pH 值对 SMFC 功率密度的影响

图 2 给出了 SMFC 功率密度随时间的变化曲线. SMFC 运行 4 个周期(每个周期约为 220 h) 产电达到最大 ,每个周期开始后 ,功率密度先上升到最高点 ,然后下降并趋于稳定. 阴、阳极初始 pH 值分别通过影响阴极氧气还原反应( ORR) 反应、阳极微生物活性及底物代谢进而影响 SMFC 功率输出. 图 2 表明 ,阴极中性时 ,碱性的阳极环境(  $P_{max}=73.97~\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 优于中性(  $P_{max}=48.74~\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和酸性(  $P_{max}=27.50~\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 的阳极环境; 而阳极碱性时 ,酸性阴极环境(  $P_{max}=83.55~\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 利于产电. 运行结束时 稳定功率密度大小的顺序为: pH( 5.5/8.5) > pH( 7/8.5) > pH( 8.5/8.5) > pH( 8.5/8.5)

实验表明阳极碱性、阴极酸性条件更利于 SMFC 产电. 首先 减性条件下 ,产电微生物更好地与产甲烷微生物竞争(产甲烷微生物在接近中性时活性最好 PH 较高时,阳极氧化反应产生的质子消耗速度更快,产电微生物活性更高. 由于阳极微生物产生的质子传递问题,阳极逐渐积累的  $H^+$ 将

会抑制微生物的产电而阳极的高 pH 值带来的  $OH^-$  离子可及时消除累积的  $H^+$  ,有利于产电菌活性的提高; 其次 热力学上 阳极超电势会随着 pH 升高而降低 ,阴极 pH 较低时,足够质子参与阴极氧化还原反应,由传质损失引起的阴极超电势较小,欧姆内阻较小,这将会造成电池电势的升高  $[^{2}]$  . 祝学远等  $[^{9}]$  也发现,两极之间 pH 值之差越大,MFC 体系的内阻越小,电流和电压越高,体系的功率密度越大.

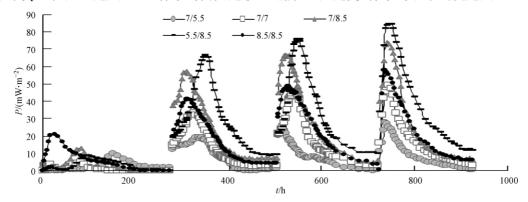


图 2 SMFC 功率密度随时间的变化曲线

Fig. 2 Power density output during SMFC operating period

#### 2.2 阴、阳极 pH 值对 SMFC 的 COD 去除率的影响

如表 1 所示 、阳极 pH 对底物降解率有较大的影响. 阴极中性时 ,阳极中性条件下 COD 去除较高 (68.04%) ,碱性条件次之(59.92%) 酸性条件下最低(47.14%). MFC 中 COD 去除是由多种微生物代谢综合作用的结果 ,主要包括产电、发酵和产甲烷作用. 中性条件下较高底物去除效率可能是由于产甲烷细菌降解底物的结果. 而酸性、碱性条件下产甲烷细菌会受到不同程度抑制 ,而产电微生物在阳极碱性条件下活性较高 ,COD 去除率大于酸性.

阳极碱性时,阴极 pH 对 COD 去除率与功率密度的影响基本一致. 各体系 COD 去除率 pH(5.5/8.5) > pH(7/8.5) > pH(8.5/8.5) ,分别为: 62.56%、59.92% 和 55.78%; 表明阴极较低 pH 值不仅可以促进阴极还原反应。同时通过改善阴阳极传质,促进产电微生物对底物的利用.

1 able	Table 1 SMFC properties under various cathod and anode pH conditions				
	pH(7/5.5)	pH(7/7)	pH(7/8.5)	pH(5.5/8.5)	pH(8.5/8.5)
$U_{ m max}$ / mV	301	401	494	527	438
$P_{\rm max}$ /( mW $\cdot$ m $^{-2}$ )	27.50	48.74	73.97	83.55	58.50
$I_{\rm max}$ /( mA $\cdot$ m $^{-2}$ )	91.36	121.55	149.74	158.54	133.56
功率密度曲线 P <sub>max</sub> /( mW•m <sup>-2</sup> )	29.75	52.17	75.67	98.94	68.03
COD 去除率/%	47.14	68.04	59.92	62.56	55.78
周期结束时阴/阳极 pH	6.97/6.24	7.64/7.22	8.04/7.85	7.36/7.49	8.24/7.91

表 1 阴、阳极不同 pH 值对 SMFC 性能参数的影响

#### 2.3 阴、阳极 pH 值对 SMFC 特性的影响

#### 2.3.1 极化特性

为进一步考察阴、阳极 pH 对 SMFC 产电性能的影响 ,分别对 5 组 SMFC 进行极化特性分析. 极化曲线是在不同外阻(  $100~\Omega$ — $30~k\Omega$ ) 条件下记录放电( 电流) 情况( 图 3) . 较低外阻下能观察到较高的放电现象 ,尽管产电较高但会有较高的电势差且电压达到稳定较慢. 相比而言 ,在较高的外阻条件下(  $30~k\Omega$ ) 放电较低 ,会观察到电压快速达到稳定但产生的电流值较低 [10] .

如图 3 所示  $_{\rm pH}$ ( 5.5/8.5) 体系功率密度与输出电压最高 ,最大输出功率为  $98.94~{\rm mW} \cdot {\rm m}^{-2}$  ,而  $_{\rm pH}$ ( 7/7) 体系最大输出功率为  $52.17~{\rm mW} \cdot {\rm m}^{-2}$  ,仅为其 37%. 一般条件下极化曲线可分为 3 个区域 ,分别为活化极化区、欧姆极化区和浓差极化区 在欧姆极化区电池对外输出功率最大 ,极化曲线呈线性关系 ,拟和直线斜率即为电池表观内阻  $_{\rm pH}$ ( 7/7) 体系内阻最大为  $482~\Omega$  , $_{\rm pH}$ ( 5.5/8.5) 体系内阻为  $360~\Omega$ . 表明通过改变阴阳极  $_{\rm pH}$  值可降低 MFC 的内阻 ,进而影响 MFC 产电性能.

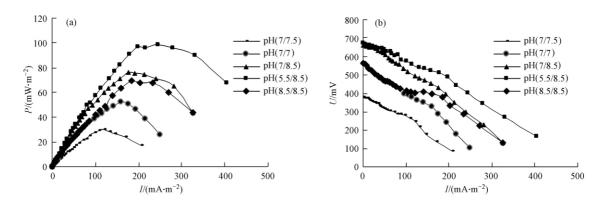


图 3 功率密度(a)与电压极化(b)曲线

Fig. 3 Power density(a) and polarization(b) curves

#### 2.3.2 阴、阳极电势

阴、阳极电势-电流密度之间的关系曲线见图 4. 随着电流密度升高 ,阴极电势变化较小,总体略微有所下降,并维持在 100-200~mV 范围内. 阴极酸性条件下的电势略高于阴极中性、碱性,pH(5.5/8.5): 167-184~mV、pH(7/8.5): 135-146~mV、pH(8.5/8.5): 107-123~mV. 相比于阴极电势,阳极电势变化较大,随电流密度增大而上升,且当电流密度达到一定值时,阳极电势上升幅度增大,表明阳极极化作用随电流密度增大而明显增加. 詹亚力等 [12] 认为阳极极化主要原因可能是由于电流密度大于一定值后,微生物细胞膜与电极表面之间的电子传递明显滞后所致,也可能是由于微生物代谢反应速度慢,不能快速供应电子所致. 观察图 4,阳极液 pH 上升阳极电势降低,这与能斯特方程是一致的. MFC 输出电流主要受阳极极化和外阻影响。阳极电势影响微生物所产生的电子传至阳极的动力学过程 [8].

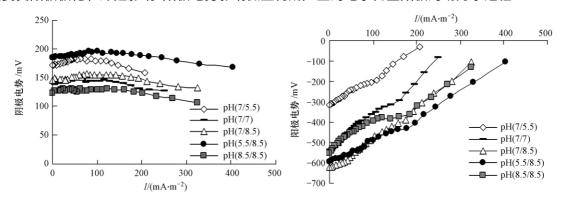


图 4 阴、阳极电势随电流密度的变化曲线

Fig. 4 Potential of anode and cathode as a function of current density

#### 2.4 阴、阳极 pH 对 SMFC 阳极污泥胞外聚合物(EPS)的影响

图 5 为第四周期运行前后 EPS 组分的变化情况. pH 值可影响厌氧污泥 EPS 组分、浓度以及其中基团组成 从而影响污泥混合液疏水性、Zeta 电位、黏度、粒径等物理、化学特性和菌胶团的生物活性[13].

如图 5a 所示 运行前蛋白和多糖浓度随着阳极 pH 值的升高而上升 ,阳极酸性条件下,上清蛋白仅为  $0.07~mg^{\bullet}g^{-1}~VS$ ,而泥蛋白为  $1.31~mg^{\bullet}g^{-1}~VS$ ,推测可能酸性条件下 EPS 中蛋白性质发生变化. 阳极碱性条件下 蛋白、多糖含量均最高 ,其中上清蛋白为  $2.56~mg^{\bullet}g^{-1}~VS$ 、泥蛋白为  $4.01~mg^{\bullet}g^{-1}~VS$ . 郑蕾等 [15] 研究表明酸性条件下,EPS 的降解和失稳使活性污泥中生物细胞失去保护,进而影响微生物的活性;碱性条件下,EPS 中酸性基团分裂,带负电荷的 EPS 间相斥,使 EPS 在污泥周围的水中溶解度增大,细胞外多糖、蛋白质等含量上升,必然会促进 EPS 中蛋白质—多糖反应、疏水反应、离子反应和负电基团与阳离子间的架桥作用以及静电反应的发生,最终增强活性污泥结合水的能力,改变污泥特性.

EPS 中各组分的比例是影响污泥表面性质的重要因素. 多糖会增加表面负电荷且为亲水性,而蛋白质的作用恰好相反,为疏水性. 蔡春光等[15]认为 EPS 中蛋白质与多糖的比值与污泥的表面负电荷呈负

相关 ,与污泥的疏水性呈正相关. 本研究中 ,pH(7/5.5) 、pH(7/7) 、pH(7/8.5) 、pH(5.5/8.5) 、pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) 、pH(8.5/8.5) 、pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) 、pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8.5) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8) pH(8.5/8)

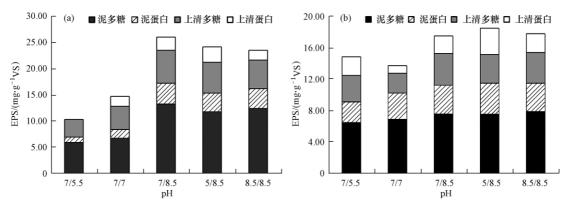


图 5 运行前后 EPS 组分(a: 运行前; b: 运行后)

Fig. 5 EPS composition before (a) and after operation (b)

各装置运行 4 个周期后, EPS 组分含量产生明显变化. 比较第 4 周期运行前、后(图 5a、b) 各装置蛋白多糖变化,可以发现: 阳极酸性条件下,蛋白多糖含量均上升,表明了微生物为抵抗环境 pH 压力自身进行调节,分泌蛋白多糖进行自我保护; 阳极中性条件下,上清液及污泥中多糖含量下降,而蛋白变化规律不一致. 阳极碱性条件下,上清液及污泥中多糖含量下降,而蛋白变化规律不一致. 不同 pH 环境下EPS 多样化特征表明,微生物选择不同的代谢方式自我调控,而这与 SMFC 产电及 COD 去除是息息相关的.

### 3 结论

- (1) 阳极碱性、阴极酸性条件更利于 SMFC 系统产电 最大输出功率达 83.55 mW  $\cdot$  m  $^{-2}$ . 根据稳态放电法获得最大输出功率为 98.94 mW  $\cdot$  m  $^{-2}$  对极化曲线进行拟合得出其内阻为 360  $\Omega$ . MFC 输出电流主要受阳极电势和外阻影响. 阳极电势影响微生物所产生的电子传至阳极的动力学过程.
- (2) 阳极 pH 对 COD 去除率有较大影响. 阳极中性时,利于多种微生物代谢,COD 去除率最高 (68.04%);而阳极碱性时在抑制产甲烷的同时有利于产电微生物的代谢,COD 去除率略低于中性条件下(59.92%). 阳极碱性阴极酸性时,COD 去除率为 62.56%.
- (3) 运行前蛋白和多糖浓度随着阳极 pH 值的升高而上升. 阳极碱性条件下 ,蛋白多糖比值较高导致阳极疏水性较高. 不同 pH 环境下微生物选择不同的代谢方式自我调控.

#### 参考文献

- [1] 叶晔捷,宋天顺,徐源. 微生物燃料电池产电的影响因素[J]. 过程工程学报,2009,9(3):526-531
- [2] Zhuang L, Zhou SG, Li YT, et al. Enhanced performance of air-cathode two-chamber microbial fuel cells with high-pH anode and low-pH cathode [J]. Bioresour Technol, 2010, 101: 3514-3519
- [3] 张丽彬,李超,丁丽丽,等. 温度、pH对微生物燃料电池产电的影响研究[J]. 环境污染与防治,2010,32(4):62-66
- [4] 刘振玲, 堵国成, 刘和,等. 食品废弃物厌氧消化产乙酸的研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(1): 49-52
- [5] 李玉祥,刘和,堵国成等.碱性条件促进太湖蓝藻厌氧发酵产挥发性脂肪酸[J].环境工程学报,2010,4(1):210-213
- [6] 崔康平,金松.新型单室无质子膜微生物燃料电池性能研究[J].环境科学研究,2008,21(5):1-5
- [7] 罗曦, 雷中方, 张振亚. 好氧-抚氧污泥胞外聚合物(EPS)的提取方法研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1624-1629
- [8] Veer RS, Venkata MS, Wenkateswar RM, et al. Behavior of single chambered mediatorless microbial fuel cell (MFC) at acidophilic,

- neutral and alkaline microenvironments during chemical wastewater treatment [J]. Int J Hydrogen Energy , 2009 , 34(7): 7547-7554
- [9] 祝学远, 冯雅丽, 李少华, 等. 单室直接微生物燃料电池的阴极制作及构建[J]. 过程工程学报, 2007, 7(3): 594-597
- [10] Venkateswar R M, Srikanth S, Venkata M S, et al. Phosphatase and dehydrogenase activities in anodic chamber of single chamber microbial fuel cell (MFC) at variable substrate loading conditions [J]. Bioelectrochemistry, 2009, 77(2): 125-132
- [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] 詹亚力,王琴, 闫光绪,等. 高锰酸钾作阴极的微生物燃料电池[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(3): 559-563
- [13] 赵军,徐高田,秦哲. 胞外聚合物 EPS 组成及对污泥特性的影响研究[J]. 安全与环境工程,2008,15(1): 65-73
- [14] 郑蕾,田禹,孙德智.pH值对活性污泥胞外聚合物分子结构和表面特征影响研究[J].环境科学,2007,28(7): 1507-1511.
- [15] 蔡春光,刘军深,蔡伟民. 胞外聚合物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. 中国环境科学,2004,24(5): 623-626

# pH REGULATION OF SEDIMENT MICROBIAL FULL CELL PERFORMANCE

WU Jinyu<sup>1</sup> ZHAO Juan<sup>1</sup> LI Xiufen<sup>1</sup> CHEN Jian<sup>2</sup>

(1. Lab of Environmental Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China;

2. National Key Lab of Food Science and Technology , Jiangnan University , Wuxi , 214122 , China)

#### **ABSTRACT**

The microbial activity in sediment microbial fuel cell (SMFC) is heavily influenced by anodic pH value , and the reductive reaction of electrons , protons and oxygen is affected by cathodic pH value. Moreover , the two pH values influence each other through the proton transfer. Using cyanobacterium acidogenic fermentation as main fuel of SMFC system , the influence of anodic pH and cathodic pH value on the SMFC performance was investigated in this paper , and a novel method for treating cyabacteria is provided. The results show that the SMFC produced the highest power density (83.55 mW  $^{\circ}$ m  $^{-2}$ ) at pH 8.5 in anode and 5.5 in cathode , with COD removal efficiency of 63% , which is second only to that of the SMFC at pH 7 in both chambers (48.74 mW  $^{\circ}$ m  $^{-2}$ , 68%). The highest power density (98.94 mW  $^{\circ}$ m  $^{-2}$ ) and an internal resistance (360  $\Omega$ ) was obtained using the steady discharging method. In addition , the performance of SMFC was investigated in terms of cell potential , further suggesting that the performance of SMFC could be optimized by adjusting the pH of anodic or cathodic chamber.

**Keywords**: sediment microbial fuel cells (SMFC), pH, cyanobacterium acidogenic fermentation.