

厌氧折流板式微生物燃料电池堆 影响因素研究

孔令才¹ 周顺桂² 赵华章¹ 张宝刚¹ 倪晋仁^{1*}

(1. 北京大学环境工程系教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871;
2. 广东省生态环境与土壤研究所广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650)

摘要 微生物燃料电池(MFC)中输出电压/电流的提升,以及反应器体积的扩展放大是其工程化应用的关键。本文构建了一个总体积为6.4 L的新型厌氧折流板式微生物燃料电池堆(ABSMFC)。以葡萄糖作为底物,探讨了阳极材料、液面高程差和水力停留时间(HRT)等因素对ABSMFC性能的影响。结果表明,碳纤维毡作为阳极时,电池单体外电路平均分压($R_{ex}=1\ 000\ \Omega$)为210 mV,填充石墨颗粒后增加到319.8 mV。格室间存在液面高程差时,电池单体、串联和并联的功率密度分别为207.1、181.1和215.7 mW/m²,当无液面高程差(即水力相连)时为205.8、69.5和151.5 mW/m²。4个电池单体串联和并联连接时,HRT对ABSMFC的产电稳定性无影响,溶解性COD的去除率和库仑效率均随HRT的增加而升高,且并联效果优于串联。

关键词 微生物燃料电池 阳极 高程差 水力停留时间

中图分类号 X382 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)01-0021-06

Parameters affecting the performance of anaerobic baffled stacking microbial fuel cell

Kong Lingcai¹ Zhou Shungui² Zhao Huazhang¹ Zhang Baogang¹ Ni Jinren¹

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education,
Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;
2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control,
Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract To increase the power output simultaneously scale-up the reactor of microbial fuel cell (MFC), a novel anaerobic baffled stacking microbial fuel cell (ABSMFC) was constructed with a total volume of 6.4 L. By using the glucose, the factors that affected the performance of MFC units, series and parallel stacks were studied, including anode electrode materials, liquid-level difference in elevation and hydraulic retention time (HRT). The results showed that the average voltage output of external resistance of 1 000 Ω was 210 mV using the carbon fiber felt as anode, and it reached 319.8 mV once the graphite granules were added to the anodic chamber. In the case of liquid-level difference in elevation of four compartments, the average maximal power densities of four MFC units, series stack and parallel stack were 207.1 mW/m², 181.1 mW/m² and 215.7 mW/m², respectively, while they were 205.8 mW/m², 69.5 mW/m² and 151.5 mW/m² without liquid-level difference in elevation. Both in the series and parallel stacks, the power output were kept stable with HRT increase, while the soluble COD and the Coulombic efficiency were increased with HRT increase, and the parallel stack had better performance than series stack.

Key words microbial fuel cell; anode; difference in elevation; hydraulic retention time

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)利用微生物作为催化剂,将有机物中的化学能直接转化为电能^[1~4],它可以将污水处理和生物产电融合起来,实现有机废水资源化处理,因而在国内外受到广泛关注。影响微生物燃料电池产电性能的因素包括

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20877001)

收稿日期:2009-01-20; 修订日期:2009-03-03

作者简介:孔令才(1983~),男,硕士研究生,主要从事污水处理及资源化研究工作。E-mail: konglingcai@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

电池构型、电极材料、产电微生物、运行条件和阴极电子受体^[5-9]等。在电池构型方面,空气阴极单室MFC因为具有内阻小、结构简单、成本低和易于放大等特点而倍受青睐。然而,目前MFC的输出电压很低,文献报道空气阴极式MFC的开路电压都低于1 V^[1-9];另外,实验用的MFC反应器体积较小,一般为几十至几百毫升^[10],离实际应用尚有较大的距离。改进电池结构、选择合适的电极材料等方法虽然可以提高MFC的产电性能,但是电池单体的理论最高开路电压为1.14 V^[11,12],受电路中的活化损失、欧姆损失和浓差极化等因素影响,实际输出电压一般都低于0.8 V,因此,可以将电池单体以串联、并联或混联等方式组合构建微生物燃料电池堆,以获得更高的电压和电流。Aelterman等^[11]设计了由6个双室MFC组成的微生物燃料电池堆,铁氰化钾作为阴极电子受体,串联总电压达到4.16 V,但是阴极使用铁氰化钾溶液不可再生,因此不适合实际应用。Shin等^[13]利用双极板、Liu等^[14]通过阳离子交换膜的内部架桥作用和Ieropoulos等^[15]基于碳纤维纱电极分别构造了不同型式的微生物燃料电池堆,提高了产电电压,但是若要应用于污水处理领域,反应器体积需要放大。

Liu等^[10]和Ieropoulos等^[15]的研究证实,反应器体积越大,产电稳定性越差,输出功率密度越低,因此放大MFC反应器体积,并且保持产电稳定性成为限制MFC工程化应用的关键因素。为提高MFC产电性能和放大反应器,本研究构建了一种新型的厌氧折流板式微生物燃料电池堆(anaerobic baffled stacking microbial fuel cell, ABSMFC),由4个格室构成,每个格室为一个上流式无膜空气阴极单室电池单体。该结构具有如下优点:(1)易于提高输出电压和电流,可将电池单体进行串联和并联连接,以获取合适的输出电压和输出电流;(2)可扩展放大,反应器内的竖向挡板,将一个体积较大反应器分成几个体积较小的串联的格室,提高了电池单体及电池堆产电稳定性;(3)进料排料方便,燃料从进水口集中进入,依次通过4个格室,由最后一个格室排水口集中排出,而且无需回流,实现了4个电池单体间水流的串联。Aelterman等^[11]构建的微生物燃料电池堆需要分散进料,导致系统比较复杂;(4)构造与维护简单。本实验以葡萄糖为底物,研究了阳极材料、液面高程差和水力停留时间对ABSMFC性能的影响。

1 材料与方法

1.1 微生物燃料电池实验装置

本实验构建的厌氧折流板式微生物燃料电池堆反应器包含4个格室,由有机玻璃制成,总容积为6.4 L,每个格室包括上、下向流室两部分,宽度比为4:1。折流板折角45°,底端距底板2 cm(图1)。进、出水口分别设置在反应器两端,进水依次通过格室1、格室2、格室3和格室4到达出水口,4格室间导流板高度不同,分别为20、17.5、17和16.5 cm,因而格室间存在液面高程差,液面依次降低。每个格室为一个无膜空气阴极单室电池单体,4格室依次对应MFC1、MFC2、MFC3和MFC4。阳极材料包括碳纸(0.3 mm厚,日本东丽公司)、碳纤维毡(3 mm厚,北京龙吟国际贸易有限公司),面积皆为25 cm²,石墨颗粒(直径3~5 mm,北京北方鑫源电碳制品有限公司)。阴极为载铂碳纸(北京飞驰绿能电源技术有限公司),铂含量0.5 mg/cm²,面积20 cm²,在阴极碳纸表面喷涂PTFE作为防水层以避免阴极漏水,利用有机玻璃板将每个格室的阴极碳纸压在上流室一侧,碳纸下边缘距阳极室底端的距离为6 cm,在玻璃板上打孔以保证阴极充分暴露于空气中。质子交换膜(PEM)为Nafion112(美国杜邦公司)。阳极材料采用4种组合方式:(1)碳纸阳极加质子交换膜(简称:碳纸+PEM);(2)碳纸阳极不加质子交换膜(简称:碳纸);(3)碳纤维毡阳极不加质子交换膜(简称:碳纤维毡);(4)碳纤维毡阳极不加质子交换膜,并在阳极室填充石墨颗粒(简称:碳纤维毡+石墨颗粒),填充石墨颗粒后阳极室的有效容积为4.8 L。

1.2 微生物的接种与运行

接种污泥分别取自北京市高碑店污水处理厂厌氧消化池和淀粉废水厌氧处理反应器中的颗粒污泥,以人工配制的葡萄糖溶液作为有机废水,其主要成分为:C₆H₁₂O₆ 0.5 g/L、NaH₂PO₄·H₂O 4.97 g/L、Na₂HPO₄·H₂O 2.75 g/L、NH₄Cl 0.31 g/L、KCl 0.13 g/L,在每升人工配水中加入矿物质溶液和维生素溶液各12.5 mL。

1.3 分析及测试项目

电压:数字万用表和PMD-1608LS数据采集卡(MCC公司,美国),数据采集卡通过USB接口连接到电脑上,定时(10 min)采集电压数据并保存到电脑上。

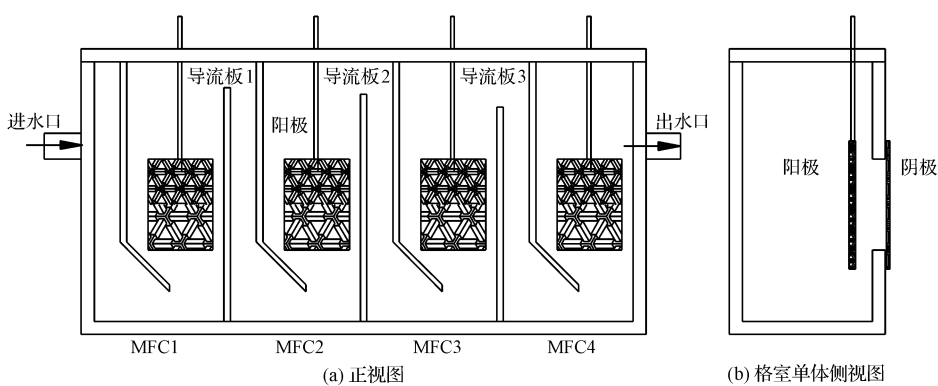


图 1 厌氧折流板式微生物燃料电池堆结构示意图
Fig. 1 Schematic of ABSMFC

表观内阻:采用稳态放电法测定 MFC 的表观内阻,即测定 MFC 在不同外电阻条件下稳定放电时的电压 U ,变化范围是 $20\,000\,\Omega \sim 10\,\Omega$,稳定时间为 $1\,\text{min}^{[16]}$,得到 U 随电流 I 变化的极化曲线,将极化曲线的欧姆极化区数据线性拟合,所得斜率即为表观内阻。

COD:重铬酸钾滴定法,采用美国 HACA 测定仪测定,取 $2.5\,\text{mL}$ 水样,加 $1.5\,\text{mL}$ 消化液和 $3.5\,\text{mL}$ 催化剂,然后在 $150\,^{\circ}\text{C}$ 条件下消解 $2\,\text{h}$,冷却至室温后用硫酸亚铁铵滴定。

pH 值:pH 201,意大利 Hanna 公司生产。

1.4 计算方法

用数据采集卡连续测量外电阻两端电压,由公式(1)计算电流,公式(2)计算功率密度。连续流反应器库仑效率 E_c 。按照公式(3)^[7]:

$$I = U/R \tag{1}$$

$$P = IU/A \tag{2}$$

$$E_c = MI/FbSQ \tag{3}$$

式中, I 是电流, U 是电压, R 是外电路电阻, A 是阴极面积(电池单体为 $20\,\text{cm}^2$,串联和并联为 $80\,\text{cm}^2$), F 为法拉第常数 ($96\,485\,\text{C/mol}$), b 为 $1\,\text{mol}$ COD 所对应的电子数 ($4e^- \text{ mol/mol}$), S 为 COD 去除浓度 (mg/L), Q 为溶液流速 (L/d), M 为氧分子量 ($32\,\text{g/mol}$)。

2 结果与分析

2.1 阳极材料对电池堆产电性能的影响

阳极材料首先采用碳纸 + PEM 的组合方式,连续进水初步驯化微生物燃料电池,水力停留时间为 $24\,\text{h}$,2 周后电池单体的开路电压趋于稳定(数据

略),表明微生物的驯化基本完成,接入 $1\,000\,\Omega$ 外电阻测量其分压,然后依次采用其余 3 种阳极组合方式考察电池单体的产电性能,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在不同组合方式下,4 个电池单体外电阻两端的初始平均分压分别为: 0.012 、 0.034 、 0.210 和 $0.320\,\text{V}$ 。阳极材料优化后,采用碳纤维毡 + 石墨颗粒的组合方式,连续流运行 ABSMFC 以进一步驯化微生物,外电阻两端电压继续升高, $150\,\text{h}$ 后趋于稳定,如图 3 所示。结果表明,碳纤维毡适合用作本实验大体积反应器阳极材料,填充石墨颗粒后可进一步提高产电性能,降低电池内阻。主要是因为碳纤维毡的多孔结构,具有更大的比表面积,可以吸附更多的微生物,降低了活化内阻。阳极室内填充的石墨颗粒构成了三维电极,与悬浮液中的微生物接触更加充分,电子传递性能增加,提高了电子传递效率。同时石墨颗粒与碳纤维毡互相接触加强了电子的传递过程,降低了阳极电位,提高了电池的输出电压。

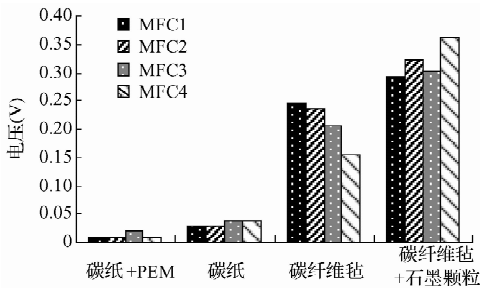


图 2 不同阳极材料时外电阻两端初始电压
(外电阻 $1\,000\,\Omega$)

Fig. 2 Voltage output across external resistance with different anode materials

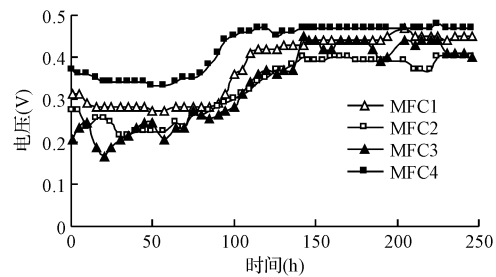


图 3 碳纤维毡 + 石墨颗粒作阳极时外电阻电压
(外电阻 1 000 Ω)

Fig. 3 Voltage output across external resistance
over time with carbon fiber felt and graphite granules

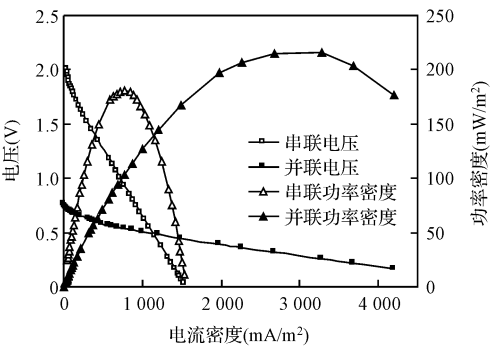


图 5 电池单体串联和并联的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of series
and parallel stacks

2.2 格室间液面高程差对电池堆产电性能的影响

阳极采用碳纤维毡 + 石墨颗粒并稳定运行 10 个月之后,考察格室间液面高程差对电池单体、串联和并联产电性能的影响。串联时用铜导线将第 1 个电池单体的阴极连接到第 2 个电池单体的阳极上,依次将 4 个电池单体串联起来,并联时用铜导线分别将阳极和阴极连接起来。连续进水的水力停留时间为 24 h,反应器内的水流流速非常慢,趋于静态。由于反应器内部格室间导流板的高度依次降低,因而 4 个格室间液面亦逐渐降低,存在高程差,4 个电池单体间阳极室溶液水力不相连。对电池单体、串联和并联电池堆分别进行稳态放电试验,测定极化曲线,如图 4 和图 5 所示。由图可知,电池单体产电稳定,串联后输出电压增加到 2.11 V,且并联最大功率密度对应电流密度 ($3\,283.8\text{ mA/m}^2$) 高于串联 (777 mA/m^2) 和各电池单体的平均电流密度 (776.7 mA/m^2)。由极化曲线可知,最大功率密度并计算表观内阻,如表 1 所示,因此存在液面高程差时,电池单体产电稳定、串联和并联可明显地分别提高输出电压和输出电流。

提高反应器出水口高度,使得 4 个格室水力相连并且液面保持齐平,采用稳态放电法分别测定电池单体、串联和并联时的极化曲线(图略)。由表 1 可知,2 种情况下电池单体平均功率密度基本相等,分别为 207.1 mW/m^2 和 205.8 mW/m^2 ,格室间液面高程差对电池单体平均产电性能无影响,但是无液面高程差时表观内阻较大。对串并联的产电性能影响较大,存在液面高程差时,串并联的功率密度分别为 181.1 mW/m^2 和 215.7 mW/m^2 ;无高程差时内阻略有升高,且串联功率密度仅为 69.5 mW/m^2 ,降低了 61.6%,并联为 151.5 mW/m^2 ,降低了 29.8%。其可能原因是 4 个格室水力相连后,流体传导性导致阳极室之间出现短路现象,部分电子和质子不再按原有路径传递到阴极,而是随水流方向通过溶液内传质过程,传递到下一个格室,从而导致能量转化效率降低,产电性能下降。电池单体并联时,4 个阳极电极已经用导线连接起来,电子与质子在格室间传递不会影响反应器内部电子与质子传递途径,对产电性能影响较小,而串联连接时,4 个电池单体的阳极必须相互独立,才能保证相互间无影响,因此对串联的影响较并联大。

2.3 水力停留时间对电池堆产电性能的影响

在进水浓度为 500 mg/L ,水力停留时间为 6、12、24 和 36 h 时,分别测定串联和并联状态下的电压、COD 去除率和库仑效率。当闭合回路中外电阻 R_{ex} 等于内阻时,电池的输出功率最大,由表 1 可知,串联和并联系统的内阻分别为 $607.8\text{ }\Omega$ 和 $53.3\text{ }\Omega$,因此串联回路所接外电阻为 $600\text{ }\Omega$,并联为 $50\text{ }\Omega$,则 ABSMFC 的输出性能约等于最大功率密度,结果如图 6 和图 7 所示。

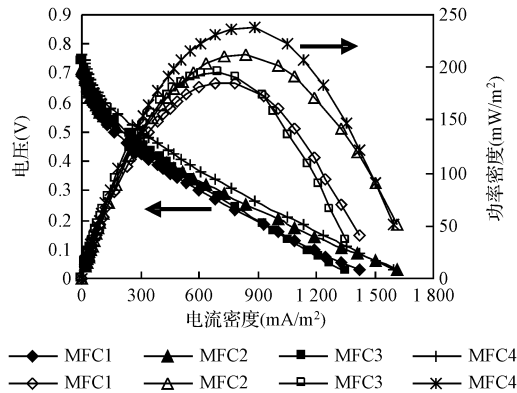
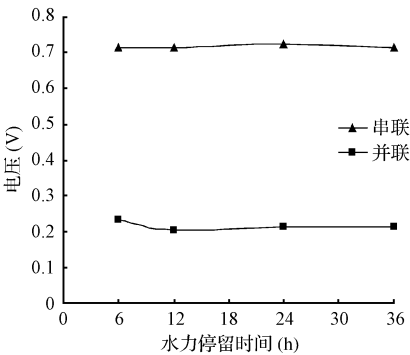


图 4 4 个电池单体的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of four MFC units

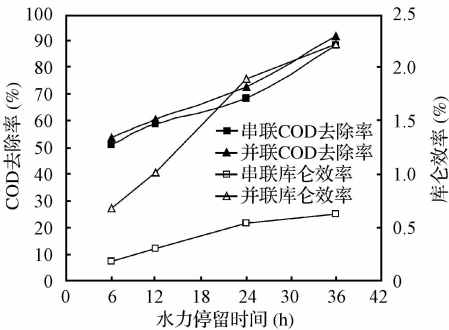
表 1 高程差对电池单体及串、并联时产电性能的影响
Table 1 Effects of difference in elevation on electricity generation of ABSMFC units, series and parallel stacks

格室液面	参 数	各单体独立连接					串 联	并 联
		MFC1	MFC2	MFC3	MFC4	平均值		
有高程差	开路电压(V)	0.69	0.71	0.74	0.76	0.73	2.11	0.75
	内阻(Ω)	181.7	165.2	216.4	185.7	187.3	607.8	53.3
	功率密度(mW/m^2)	185.0	211.5	194.5	237.3	207.1	181.1	215.7
无高程差	开路电压(V)	0.75	0.84	0.78	0.67	0.76	1.34	0.68
	内阻(Ω)	252.5	248.7	282.7	229.9	253.4	655.4	70.6
	功率密度(mW/m^2)	207.4	228.6	192.9	194.3	205.8	69.5	151.5



(串联 $R_{\text{ex}} = 600 \Omega$, 并联 $R_{\text{ex}} = 50 \Omega$)

图 6 水力停留时间对 ABSMFC 的输出电压的影响
Fig. 6 Effects of HRT on voltage output of ABSMFC



(串联 $R_{\text{ex}} = 600 \Omega$, 并联 $R_{\text{ex}} = 50 \Omega$)

图 7 ABSMFC 在不同水力停留时间时的
COD 去除率和库仑效率

Fig. 7 Coulombic efficiency (CE) and COD removal of ABSMFC at different HRTs

由图 6 可知,ABSMFC 在串联与并联时输出电压不随 HRT 增加而变化,分别稳定在 0.71 V($R_{\text{ex}} = 600 \Omega$)和 0.21 V($R_{\text{ex}} = 50 \Omega$),其输出性能非常稳定。而 Li 等^[17]研究发现,连续流运行挡板式空气

阴极单室 MFC,其输出性能随 HRT 的增加先升高后降低,当 HRT 为 16 h 时输出功率密度最大为 $108 \text{ mW}/\text{m}^2$ 。Liu 等^[18]利用空气阴极单室 MFC 证明其输出性能随着 HRT 的增加而降低。ABSMFC 产电稳定的主要原因是在进水没有曝氮气排除溶解氧的情况下,因为 ABSMFC 反应器独特的 4 格室结构,进水中溶解氧在第 1 个格室的下流区和底部被活性污泥中兼性微生物所利用,不会影响各个格室内厌氧产电微生物的活性,因而电池堆输出性能保持稳定。有机物的去除率和库仑效率均随着 HRT 的增加而升高,而且并联的效果优于串联,是因为并联时的内阻和外电阻均低于串联。HRT 为 36 h 时,串联和并联的有机物去除率分别达到 88.3% 和 91.6%,但是两者的库仑效率都非常低,分别为 0.63% 和 2.22%,说明被降解的有机物主要被其他微生物所利用,而不是产电微生物,仅有部分化学能转化为电能,因此能量转化效率仍然存在非常大的提升潜力。

3 结 论

- (1)碳纤维毡作为阳极电极,外电路平均分压为 210 mV,阳极室填充石墨颗粒后外电路分压增加到 319.8 mV,碳纤维毡比较适合用作较大体积的微生物燃料电池反应器阳极材料,阳极室填充石墨颗粒后可收集传递电子,进一步提高产电性能。
- (2)格室间液面有无高程差对电池堆单体的平均产电性能无影响,其平均功率密度分别为 $207.1 \text{ mW}/\text{m}^2$ 和 $205.8 \text{ mW}/\text{m}^2$,而对串、并联影响较大,在无液面高程差时功率密度分别降低 68.4% 和 29.8%,且内阻较大。
- (3)由于折流板反应器独特的 4 格室结构,

HRT的变化不会对串联和并联系统产电稳定性产生影响。有机物的去除率和库仑效率均随HRT的增加而升高,且并联时效果优于串联,HRT为36 h时,串、并联系统对有机物去除率分别达到88.3%和91.6%,但库仑效率较低,分别为0.63%和2.22%。

参考文献

- [1] Liu H. , Cheng S. A. , Logan B. E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* , **2005** , 39: 658 ~ 662
- [2] Min B. , Logan B. E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial cell. *Environ. Sci. Technol.* , **2004** , 38: 5809 ~ 5814
- [3] You S. , Zhao Q. , Zhang J. , *et al.* Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* , **2008** , 23: 1157 ~ 1160
- [4] Du Z. W. , Li H. R. , Gu T. Y. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* , **2007** , 25: 464 ~ 482
- [5] 尤世界,赵庆良,姜珺秋. 电极构型对空气阴极生物燃料电池发电性能的影响. *环境科学* , **2006** , 27 (11) : 2159 ~ 2163
- [6] Liu H. , Cheng S. A. , Logan B. E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.* , **2005** , 39: 5488 ~ 5493
- [7] Logan B. E. , Hamelers B. , Rozendal R. , *et al.* Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* , **2006** , 40 (17) : 5181 ~ 5192
- [8] 黄霞,范明志,梁鹏,等. 阳极材料特性对MFC产电的影响. *中国给水排水* , **2007** , 23 (3) : 8 ~ 13
- [9] 梁鹏,范明志,曹效鑫,等. 填料型微生物燃料电池产电性能的研究. *环境科学* , **2008** , 29 (2) : 512 ~ 517
- [10] Liu H. , Cheng S. A. , Huang L. P. , *et al.* Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. *J. Power Sources* , **2008** , 179: 274 ~ 279
- [11] Aelterman P. , Rabaey K. , Pham T. H. , *et al.* Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* , **2006** , 40: 3388 ~ 3394
- [12] Oh S. E. , Logan B. E. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *J. Power Sources* , **2007** , 167: 11 ~ 17
- [13] Shin S. H. , Choi Y. , Na S. H. , *et al.* Development of bipolar plate stack type microbial fuel cells. *Bull. Korean. Chem. Soc.* , **2006** , 27: 281 ~ 285
- [14] Liu Z. D. , Liu J. , Zhang S. P. , *et al.* A novel configuration of microbial fuel cell stack bridged internally through an extra cation exchange membrane. *Biotechnol. Lett.* , **2008** , 30: 1017 ~ 1023
- [15] Ieropoulos I. , Greenman J. , Melhuish C. Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: Stack configuration and scalability. *Int. J. Energy Res.* , **2008** , 32 (13) : 1228 ~ 1240
- [16] 梁鹏,范明智,曹效鑫,等. 微生物燃料电池表观内阻的构成与测量. *环境科学* , **2007** , 28 (8) : 1894 ~ 1898
- [17] Li Z. , Yao L. , Kong L. , *et al.* Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking. *Bioresour. Technol.* , **2008** , 99: 1650 ~ 1655
- [18] Liu H. , Ramnarayanan R. , Logan B. E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* , **2004** , 38: 2281 ~ 2285