

运行因素对猪场废水微生物燃料电池 产电性能的影响

倪红军*, 卓露, 吕帅帅, 黄明宇, 朱杨杨, 汪兴兴
(南通大学机械工程学院, 江苏南通 226019)

摘要:以猪场废水为基底构建双室微生物燃料电池,分别研究温度、pH 和阳极液搅拌对微生物燃料电池(MFC)产电性能和废水净化效果的影响。结果表明,在一定范围内,温度的提升有助于增强微生物的电化学活性,微碱性条件下 MFC 的输出电压和功率密度更佳,阳极室的搅拌有利于提升电池产电和除污性能。实验确定了基于猪场废水处理微生物燃料电池的较优运行因素,为推动微生物燃料电池在污水处理方面的实际应用提供参考。

关键词:微生物燃料电池;猪场废水;运行因素;温度;酸碱度;搅拌

中图分类号:TM911.45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0136-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.029

Effect of operating factors on performance of microbial fuel cell based on swine wastewater

NI Hong-jun*, ZHUO Lu, LV Shuai-shuai, HUANG Ming-yu, ZHU Yang-yang, WANG Xing-xing
(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: A double-chamber microbial fuel cell (MFC) based on swine wastewater is constructed. The effects of temperatures, pH values and agitation in anodic liquid on the power generation performance of MFC and wastewater purification are investigated. The results show that the increase of temperature in a certain range is helpful to enhance the electrochemical activity of microbe. Under weak alkaline conditions, MFC exhibits better output voltage and power density. Agitation in anodic chamber can help MFC to lift performances in power generation and COD removal. The optimum operating factors for MFC based on swine wastewater treatment are determined through tests, providing references to promote the practical application of MFC in wastewater treatment.

Key words: microbial fuel cells; swine wastewater; operating factors; temperature; pH; agitation

目前处理畜禽废水的方法都有其弊端,还田法虽然可变废为宝但易传播病菌,自然处理法工作效率低下且易污染地下水,而综合处理效果最优的工业化处理法并不适应于微利的畜禽养殖业^[1],寻找将富含有机质的猪场污水变废为宝的高效途径显得尤为重要^[2-3]。

微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFC)在将化学能转化为电能的同时净化污水,是处理畜禽废水的新方向^[4-5],图 1 为微生物燃料电池原理图。目前,有关温度、浓度和阳极室搅拌对 MFC 性能的影响的研究较多^[6-11],但并没有分析运行因素对基于畜禽废水特别是猪场废水 MFC 性能影响的报道。

因此,笔者以猪场废水为底物构建双室 MFC,通过考察温度(20、25、30、35℃和 40℃)、pH(6、8 和 10)和阳极液搅拌对 MFC 性能及废水净化效果的影

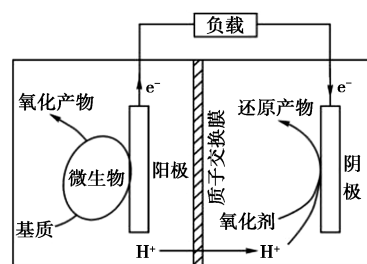


图 1 微生物燃料电池原理图

响,探究不同运行因素对 MFC 实际应用的影响,确定基于猪场废水 MFC 较优的运行条件。

1 材料与方法

1.1 实验装置和材料

实验搭建了平行运行的 MFC,两极室皆为有机玻璃(250 mL),中间由大小为 50 mm×50 mm 的 Nafion 117 质子交换膜(美国杜邦公司生产)隔开。

收稿日期:2018-02-24;修回日期:2018-09-13

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号);江苏省自然科学基金项目(BK20161289)

作者简介:倪红军(1965-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事新能源汽车和燃料电池研究,通讯联系人,ni.hj@ntu.edu.cn。

两极室均采用 $\phi 16$ mm 的 HCP 330N 碳布(上海河森电气有限公司生产)电极,其中阳极碳纤维布使用前经 65% 的浓硝酸水浴(50℃)加热 6 h,并经真空管式炉(SKGL-1200-II,上海钜晶精密仪器制造有限公司生产)450℃加热 2 h 以增强其亲水性,阴极为任一侧载有 0.35 mg/cm^2 的 Pt/C 催化剂(40%,美国 JM 公司生产)的碳纤维布。两电极间由钛导线连接 $1\ 000 \ \Omega$ 电阻构成外电路。阳极室接种液包括厌氧污泥、猪场废水和培养液,其中阴极液由 $0.1 \text{ mol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 50 mmol/L 的磷酸缓冲液配制而成^[1]。厌氧污泥从南通某污水处理厂浓缩池内采集,经厌氧培养 2 周后作为 MFC 原始产电菌群接种到阳极室内。猪场废水取自南通某养猪场发酵前上清液,并放在冰箱中 4℃ 保存备用。所有试剂均为分析纯。

1.2 MFC 的启动和运行

MFC 接种方法为序批式,基于 $1\ 000 \ \Omega$ 的外电阻,采用厌氧污泥和猪场废水混合接种(体积比为 1:1)方法,启动并运行 MFC。当 MFC 的工作电压下降至 10 mV 左右时更换上述混合溶液,直至工作电压稳定输出,当接种 MFC 获得稳定重复的输出电压周期,视为启动成功,并改变其他相关参数进行实验。实验基于恒温磁力搅拌器(HJ-6A,金坛市友联仪器研究所生产)环境温度和阳极室搅拌速率(400 r/min),采用单一变量法。实验利用 pH 计(pHs-3c,上海雷磁仪器厂生产)测定阳极液 pH,利用磷酸缓冲液进行调节。除特别说明,所有实验均在室温下进行。

1.3 分析

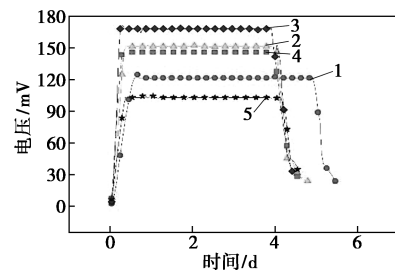
借助数据采集卡在线监测 MFC 输出电压,运用稳态放电法绘制极化曲线和功率密度曲线。功率密度通过下式计算:功率密度 = 电流 × 电压 / 阳极电极表面积^[1]。收集经 MFC 净化后污水并用水系滤膜($0.45 \ \mu\text{m}$,津腾实验设备有限公司生产)过滤,借助哈希水质分析仪(HQ30D,美国哈希公司生产)测量样品 COD 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 输出电压

各个温度条件下 MFC 的输出电压如图 2 所示。由图 2 可以看出,MFC 的产电效果在 30℃ 时最佳,为 168.2 mV 。在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高,MFC 的输出电压也逐渐增大,这是由于细胞内的生物化学反应速率、产电微生物的生长速度、产电微生物

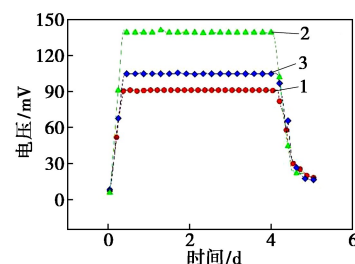
的代谢率以及质、电子的传递速率随着温度的升高而提高;但是,在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高,输出电压却有所下降,这是因为不同菌群均只能适应特定温度范围,温度过高会抑制产电微生物的生长,甚至在高温情况下细胞的重要组成部分会受到不可逆的损害,将影响产电微生物的功能。同时,随着温度的升高,MFC 的运行周期逐渐减小。这是因为随着温度的升高,质、电子的传递速率和 MFC 阴阳两极的氧化还原反应得到了相应的提升,从而减少了 MFC 的放电时间,即缩短了运行周期。综上所述,30℃ 更能提升基于实际猪场废水处理的产电微生物的电化学性能。



1—20℃;2—25℃;3—30℃;4—35℃;5—40℃

图 2 不同温度的电压变化曲线

阳极液不同 pH 条件下 MFC 的输出电压如图 3 所示。由图 3 可以看出,MFC 的最大输出电压在 pH 为 8 时(141 mV)明显优于 pH 为 6 时(91 mV),这与 He 等^[15]的研究结果一致,证明微碱性为产电微生物生存的最佳条件。而 Raghavulu 等^[16]研究的 MFC 反应体系为弱酸性,故实验结果表明,MFC 的最适 pH 为弱酸性。本实验中阳极液为猪场废水,pH 为 7.5,故微碱性反应条件更有利于发挥微生物的电化学活性,而酸性条件可能抑制菌群的产电活性,进而影响 MFC 的电压输出。

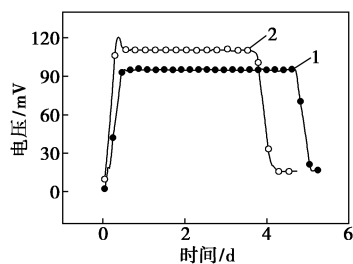


1—pH=6.0;2—pH=8.0;3—pH=10.0

图 3 不同 pH 下电压变化曲线

搅拌时 MFC 的输出电压如图 4 所示。由图 4 可以看出,当搅拌阳极液时,MFC 的最大输出电压为 109.4 mV ,明显高于未搅拌条件,这是由于搅拌

改善了 MFC 内液体的流动,增加了质、电子在液体中的传递,降低了传质阻力,从而提高了 MFC 的产电性能。搅拌时 MFC 的运行周期明显小于未搅拌条件,这是因为搅拌改变了阳极液的水力条件,从而加快了流质的传递,猪场废水中的有机物与微生物的接触更加充分,使得有机物被充分地利用,从而 MFC 处于高水平放电状态,减少了运行周期。

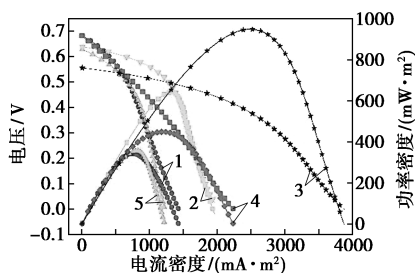


1—搅拌;2—未搅拌

图 4 搅拌时电压变化曲线

2.2 功率密度与极化曲线

不同温度(20、25、30、35℃和40℃)条件下 MFC 的功率密度如图 5 所示。由图 5 可以看出,当温度为 30℃时,MFC 的功率密度最大为 948.15 mW/m²。在 20~30℃时,随着温度的升高,MFC 的输出电压也逐渐增大;而在 30~40℃时,最大功率密度随着温度的升高反而减小,这与输出电压的趋势一致。MFC 功率密度与电池体系内阻的平方成反比,即 30℃时基于猪场废水 MFC 内阻最小。电池体系内阻包括活化内阻、欧姆内阻和扩散内阻。温度上升,有利于提升 MFC 体系内 e⁻ 和 H⁺ 迁移速率,电解液的传导能力变强,即传质阻力下降,从而使整个体系内阻降低。赵煜等^[17]以葡萄糖为基底研究了分别在 18、25℃、32、39℃和 46℃条件下间歇式 MFC 的产电性能,结果发现,32℃时 MFC 内阻降低,使得相应 MFC 产电效能最佳,电池功率密度(156.2 mW/m²)和电流密度(8.02×10⁻⁵ mA/m²)分别达到最佳,为 20℃时的 10 倍左右,这与本文中的研究结果类似。

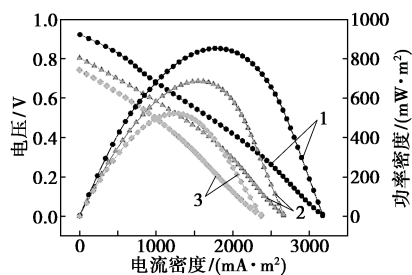


1—20℃;2—25℃;3—30℃;4—35℃;5—40℃

图 5 不同温度的功率密度曲线和极化曲线

不同温度下 MFC 极化曲线如图 5 所示,低电流密度区易出现活化损失,相对同一电流密度值,30℃时的阳极电极电势最低。当温度升高,e⁻ 传递效率提高,阳极电位降低,促进菌群产电。而温度过高则会直接降低猪场废水选择培养的优势菌群的数量和活性,不利于 MFC 性能的提高。

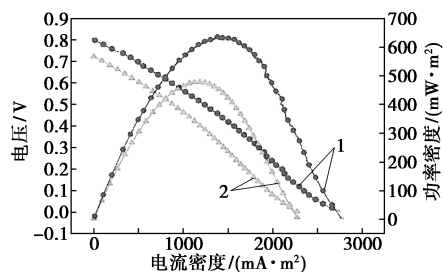
阳极液不同 pH(6、8 和 10)条件下 MFC 的功率密度如图 6 所示。由图 6 可以看出,基于猪场废水处理的 MFC 的最大功率密度在 pH 为 8 时最大,达 875.7 mW/m²,而 pH 为 6 时,MFC 的功率密度最小。虽然在酸性条件下阳极液中的质子增加,使 MFC 内部的质子转移变得更加快速和容易,但在酸性条件下 MFC 的功率密度仍远低于碱性条件下的功率密度,说明阳极液的酸性条件抑制了微生物的产电活性,从而影响了 MFC 的产电性能。



1—pH=6;2—pH=8;3—pH=10

图 6 不同 pH 的功率密度曲线和极化曲线

搅拌和未搅拌条件下 MFC 的功率密度如图 7 所示。由图 7 可以看出,在搅拌条件下,MFC 的最大功率密度为 656.3 mW/m²,明显高于未搅拌条件。这主要是因为搅拌加快了 MFC 体系中流质的传递,使得不同菌群与有机基底的接触更加充分,并且降低了传质阻力,加快了质、电子在溶液中的传递,从而提高了 MFC 的产电性能。



1—搅拌;2—未搅拌

图 7 搅拌及未搅拌时功率密度曲线和极化曲线

2.3 COD 去除率

不同温度(20、25、30、35℃和40℃)条件下 MFC 单个周期的 COD 去除率如表 1 所示。从表 1 中可

以看出,温度对 COD 去除率的影响不是很大,且总体趋势与 MFC 产电性能一致,在 20~30℃时,COD 去除率随着温度的升高而升高;在 30~40℃时,COD 去除率随着温度的升高而降低。这是因为猪场废水中的有机基底被特定菌群充分降解,从而为产电微生物所利用,COD 去除率越高则有机质被降解的越充分,输出功率也越大^[5,12]。

表 1 不同温度下猪场废水 COD 去除率

温度/ ℃	进水水质/ (mg·L ⁻¹)	出水水质/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/ %
20	10100	2230	77.9
25	10100	1920	80.9
30	10100	1790	82.3
35	10100	1820	81.9
40	10100	2300	77.2

不同 pH 下猪场废水 COD 去除率如表 2 所示。从表 2 中可以看出,阳极液酸碱度对 MFC 体系 COD 去除率具有较大的影响。在 pH 为 8 时,阳极液的 COD 去除率为 80.16%;pH 为 6 时,阳极液的 COD 去除率明显下降。阳极液 pH 对 COD 去除率与 MFC 的产电性能的影响相似,主要是因为 MFC 中产电微生物在微碱性条件下具有更好的电化活性,废水中的有机物被降解的更充分,MFC 的产电性能和 COD 去除率得到相应的提升。

表 2 不同 pH 下猪场废水 COD 去除率

pH	进水水质/ (mg·L ⁻¹)	出水水质/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/ %
6	9900	2297	76.8
8	9900	1950	80.3
10	9900	2150	78.3

搅拌及未搅拌时猪场废水 COD 去除率如表 3 所示。由表 3 可以看出,MFC 体系 COD 去除率受搅拌的影响较大,搅拌可以促进 COD 去除率的提升。这主要是因为搅拌使得阳极液内的不同菌属与基底接触更充分,提高了有机物的降解速率。

表 3 搅拌时猪场废水 COD 去除率

外界 条件	进水水质/ (mg·L ⁻¹)	出水水质/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/ %
搅拌	9950	1940	80.5
未搅拌	9950	2090	79.1

3 结论

研究了不同运行因素对基于猪场废水 MFC 性能的影响,得出以下结论:

(1) 温度对基于猪场废水处理的 MFC 的性能影响较大,MFC 在 30℃时产电性能最佳,为 168.2 mV,最大功率密度为 948.15 mW/m²,此时废水处理效果最好。在 20~30℃时,MFC 的产电性能随着温度的升高而增大;而在 30~40℃时,MFC 的产电性能随着温度的升高而减小。30℃是微生物产电活性最佳的温度。

(2) 阳极液初始酸碱度对基于猪场废水处理的 MFC 的性能影响较大。微碱性条件下,基于微碱性猪场废水 MFC 的输出电压和功率密度分别为 141 mV 和 875.7 mW/m²,均高于酸性环境,阳极液初始 pH 为 8 是 MFC 处理猪场废水最适的反应环境。

(3) 搅拌对 MFC 处理猪场废水影响较大,搅拌使得有机物与微生物接触更充分,从而减少了 MFC 的运行周期,提高了 MFC 的产电性能和 COD 去除率。

参考文献

- [1] Ma Dong-mei, Jiang Zong-hua, Lay Chyi-how, *et al.* Electricity generation from swine wastewater in microbial fuel cell; Hydraulic reaction time effect [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(46): 21820-21826.
- [2] 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.
- [3] 王美聪, 刘婷婷, 张学军, 等. 阳极改性对微生物燃料电池处理秸秆水解物性能影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(9): 1146-1152.
- [4] 李小虎, 朱能武, 李冲, 等. 以养殖废水为底料的微生物燃料电池产电性能与水质净化效果[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7): 2189-2194.
- [5] 樊立萍, 徐丹丹. 电化学法改性阳极对 MFC 性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(5): 628-633.
- [6] 程李钰, 徐龙君. 电极面积对老龄垃圾渗滤液为底物的微生物燃料电池性能影响[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(8): 1011-1017.
- [7] 樊立萍, 薛松. 共基质改善 MFC 处理链霉素废水及产电性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(3): 370-377.
- [8] Bellin Daniel L, Sakhtah Hassan, Rosenstein Jacob K, *et al.* Integrated circuit-based electrochemical sensor for spatially resolved detection of redox-active metabolites in biofilms [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(11): 912-919.

(下转第 141 页)

公司生产;SYD-265D-1型石油产品运动粘度测定器,上海昌吉公司生产;BSA224S型密度仪,塞多利斯公司生产;TENSOR27傅里叶红外光谱分析仪,布鲁克公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 2种不同酯基生物柴油的制备

称取50 mL文冠果种仁油置于500 mL三口烧瓶中,加入文冠果种仁油质量的1.5%的NaOH催化剂,加入醇油摩尔比6:1的甲醇或乙醇溶液,装好冷凝管,搅拌,水浴加热至70℃,反应4 h。反应结束后,将分层后的液体倒入分液漏斗,将下层的甘油回收。上层的生物柴油用蒸馏水洗涤3次,向水洗后的油中加入一定量的无水 Na_2SO_4 ,搅拌静置后,得到2种不同酯基生物柴油,分别是甲醇基生物柴油和乙醇基生物柴油。

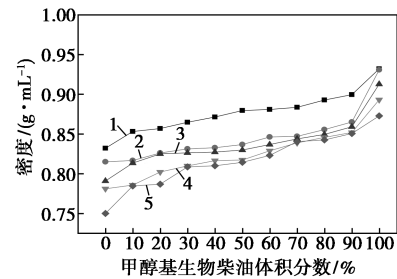
1.2.2 不同混掺体积比生物柴油的性质测定

将0#柴油分别以0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%的体积分数与2种生物柴油进行混掺。分别利用全自动张力仪、密度仪、石油产品运动粘度测定器,测试不同温度、酯基和混掺体积比的表面张力、密度、运动粘度,得到生物柴油表面张力、密度、运动粘度与醇碳链长度、温度、混掺体积比的变化规律。

2 结果与讨论

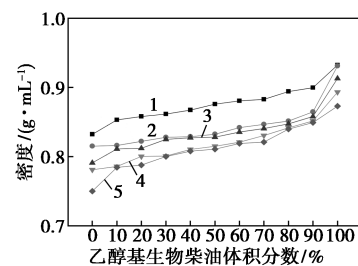
2.1 密度

石油产品的密度的大小直接影响汽车发动机喷射器喷出的燃料的含量^[14]。密度随甲醇基生物柴油、乙醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线分别如图1、图2所示。



1—25℃;2—35℃;3—45℃;4—55℃;5—65℃

图1 密度随甲醇基生物柴油体积分数及温度的变化曲线



1—25℃;2—35℃;3—45℃;4—55℃;5—65℃

图2 密度随乙醇基生物柴油混掺体积比及温度的变化曲线

从图1中可以看出,温度条件一定时,甲醇基生物柴油的密度随着体积分数的增大而升高。当温度为25℃、体积分数为100%时,甲醇基生物柴油的密度最大,为0.9171 g/mL。在体积分数一定时,随着温度的升高,甲醇基生物柴油的密度也随着降低。由图2可以看出,在温度一定时,乙醇基生物柴油的密度随着体积分数的增大而上升。体积分数在0~80%的区间内,乙醇基生物柴油的密度总体也是上升,但上升的幅度不高,反而在体积分数为80%~100%

(上接第139页)

- [9] Shen Hai-bo, Yong Xiao-yu, Chen Yi-lu, *et al.* Enhanced bioelectricity generation by improving pyocyanin production and membrane permeability through sophorolipid addition in *Pseudomonas aeruginosa*-inoculated microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167(3): 490-494.
- [10] Bond Daniel R Bond, Golmes Dawn E, Tender Leonard M, *et al.* Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, 295(5554): 483.
- [11] 高崇洋, 吴唯民, 赵艳辉, 等. 微生物燃料电池阳极微生物群落对乳酸-丙酸-乳酸底物转换的响应特征 [J]. *微生物学报*, 2015, 55(11): 1495-1504.
- [12] 王鑫, 冯玉杰, 曲有鹏, 等. 温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响 [J]. *环境科学*, 2008, 29(11): 3128-3132.
- [13] 王荣昌, 周欣逸, 姚佳斌, 等. 硝酸盐浓度对微生物燃料电池阳

极产电性能的影响 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5): 1608-1614.

- [14] 叶晔捷, 宋天顺, 徐源, 等. 微生物燃料电池产电的影响因素 [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 526-530.
- [15] He Zhen, Huang Yue-long, Manohar Aswin K, *et al.* Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell [J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 74(1): 78-82.
- [16] Raghavulu Sapireddy-veer, Mohan S-venkata, Goud Ratnam-kanniah, *et al.* Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 371-375.
- [17] 赵煜, 薄晓, 马彦, 王俊文, 等. 不同温度下微生物燃料电池的运行特性 [J]. *化工进展*, 2014, 33(3): 629-633. ■