

工业技术

空气阴极微生物燃料电池堆栈的 工艺优化研究

李铭全, 成少安*

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:以体积分别为 8.0、4.5 L 的单室空气阴极微生物燃料电池 (MFC) 为组件, 构建宽式堆栈 (WMFCs) 和窄式堆栈 (NMFCs) 2 种 MFC 堆栈 (体积均为 40 L), 以乙酸钠为基质考察组件堆栈形成放大电池后性能的变化, 并研究不同电路连接材料对堆栈产电性能的影响。兼顾经济性与运行可靠性选择镀锡紫铜条作为并联材料时, WMFCs 的最大功率密度 (P_{\max}) 为 47.22 W/m^3 , NMFCs P_{\max} 为 51.23 W/m^3 。而单个周期 WMFCs 回收能量为 0.229 kWh/m^3 , 相比 NMFCs 提升 5.53%。通过接入自主设计的储能电路考察不同堆栈的能量收集情况, 最终形成以 WMFCs 为主要放大电池工艺构型的 MFC 堆栈运行方案。

关键词:微生物燃料电池; 多电池堆栈; 电路连接; 功率密度; 污染物脱除

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0185-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.039

Process optimization for multi-cell stack formed by microbial fuel cell with air cathodes

LI Ming-quan, CHENG Shao-an*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A wide multi-cell stack (WMFCs, 40 L) and a narrow multi-cell stack (NMFCs, 40 L) are respectively constructed by single-chamber microbial fuel cell (MFC) containing air cathodes with a volume of 8 L or 4.5 L. The performance changes of amplified battery formed by component stack is studied by using sodium acetate as substrate. Different materials of electrical connection are applied to study changes in performance about these stacks. The maximum power densities (P_{\max}) of WMFCs and NMFCs are 47.22 W/m^3 and 51.23 W/m^3 , respectively when tinned copper strip with low cost and operational reliability is used in electrical connection. The energy recovered by WMFCs in a single cycle is 0.229 kWh/m^3 while it is 0.217 kWh/m^3 by NMFCs. A self-designed energy storage circuit is connected to investigate the energy collection of different stacks, and a suitable multi-cell stack operation program with WMFCs is completed through the research.

Key words: microbial fuel cell; multi-cell stack; electrical connection; power density; pollutants removal

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是一种产生电能的新型技术——利用细菌通过生物质产生生物电能^[1], 具备电化学活性的细菌附着于阳极上, 作用于底物所产生的电子经外电路传递至阴极, 并最终与电子受体结合形成回路^[2]。在经历了实验室阶段的机理与参数优化研究后, MFC 研究在提升产电功率^[3-4]、扩大实际废水处理范围^[5-6]等方面取得长足进步, 开始朝扩大化实际运行研究发展, 围绕成本管控^[7]与构型优化^[8]等方面展开研究。

在实验室扩大化研究中, 前人通过设计不同的构型、选用不同的组件材料^[9-10], 尝试了不同的电力与水力连接方式^[11-13], 对不同种类的废水进行了处

理, 得到了不一样的产电性能和处理效果。这些研究涉及的装置体积在 1 L 到 100 L 不等, 因反应器及处理对象等差异, 产电功率在 $0.2 \sim 200 \text{ W/m}^3$ 。但是前人研究较少兼顾经济实用性与运行性能, 仅考察了装置的污染物脱除与产电性能, 未接入可靠储能设备开展电能利用实验, 因此未能达到实际规模应用要求。本工作基于前人研究情况, 构建了 2 种可扩大化的 MFC 堆栈, 以乙酸钠为燃料, 空气为最终电子受体, 于相同条件下启动运行, 研究不同堆栈的产电性能差异, 并接入自主设计的储能电路以形成具备可靠运行与电能收集的 MFC 堆栈工艺方案, 为 MFC 的规模应用提供基础数据。

收稿日期: 2019-10-20; 修回日期: 2020-06-02

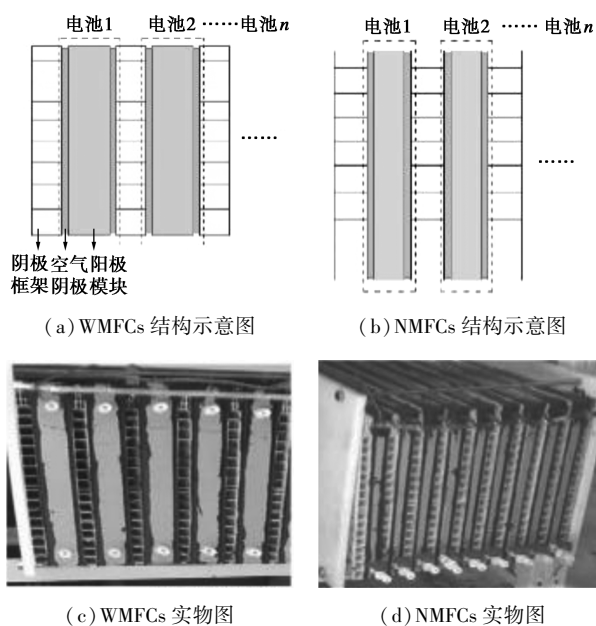
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478414)

作者简介: 李铭全 (1991-), 男, 硕士生; 成少安 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为生物质能源和清洁能源开发、环境微生物电化学, 通讯联系人, shaoan Cheng@zju.edu.cn。

1 实验材料和方法

1.1 反应器构建

构建 2 种 40 L 多电池堆栈,均由多个阴极模块和阳极模块组装而成。阴极模块包含阴极框体和空气阴极 2 部分,长方体 PVC 板作为阴极框体,空气阴极则是以泡沫镍为集电极、活性炭为催化剂、PTFE 为黏接剂和扩散层制作而成,并以铜条作为导线导出。2 片空气阴极固定于阴极框体两侧,共享阴极框体内空气。阳极模块是 PVC 板加工而成的长方体,根据阳极模块尺寸不同,将 2 种堆栈分为宽式堆栈(WMFCs)与窄式堆栈(NMFCs)。宽式堆栈阳极腔体内部由 2 排共 60 根 20 mm×300 mm(直径×高)碳刷阳极组成。窄式堆栈阳极腔体内部包含 1 排共 30 根 20 mm×300 mm(直径×高)碳刷阳极。碳刷之间用直径 1.5 mm 的铜丝连接。宽式堆栈以 6 个阴极模块和 5 个阳极模块依次堆叠而成,单个组件中阴极到阳极中心间距为 17.5 mm。窄式堆栈以 10 个阴极模块和 9 个阳极模块堆叠而成,单个组件中阴极到阳极中心间距为 11.5 mm。堆栈最外侧 2 个阴极模块分别仅有 1 片阴极,由此构成 1 阳极模块 2 空气阴极片的单电池并排而成的堆栈模式。WMFCs 与 NMFCs 的结构示意图与实物图如图 1 所示。



(c) WMFCs 实物图

(d) NMFCs 实物图

图 1 2 种多电池堆栈的结构示意与实物图

1.2 堆栈的接种与运行

MFC 接种液为实验室运行 1 年以上的 MFC 出水。含有一定量维生素和矿物质以及 1 g/L 乙酸钠

的 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液(phosphate buffer solution, PBS)混合而成基质溶液。以接种液和基质溶液按照 1:1 混合,并将堆栈各单元模块并联后外接 100 Ω 电阻启动运行。本实验构建的 2 种堆栈在初始启动电阻下获得稳定输出电压后逐渐将外接电阻更换至较低阻值开展大电流条件下的培养驯化。在低阻值下连续运行多个周期后堆栈输出稳定电压,分别对单元电池及堆栈的电化学性能进行测试。为了解 MFC 在实际环境下的工作情况,所有实验均在夏季开放环境下开展,每次均以 MFC 出水:PBS=1:1 的混合液(添加 1 g/L 乙酸钠)置换单元电池 1 L 溶液。

1.3 分析与计算方法

(1) 电压采集: 电池输出电压(U)由数据采集仪(Agilent 34970, 美国)自动记录及万用表辅助手动记录外接电阻(R)两端电压值得到。

(2) 极化曲线与功率密度曲线: 采用变电阻法测定 MFC 的极化曲线和功率曲线, 外接电阻由大至小依次改变, 每个阻值下运行 30 min, 记录各阻值下电池的稳态电压并计算相应的稳态电流。电流密度 I (W/m^3) 及体积功率密度 P (W/m^3) 按照 $I = U/RV$ 与 $P = U^2/RV$ 等公式进行计算(式中, U 是电池电压, V ; R 是外接电阻, Ω ; V 是溶液体积, m^3)。

(3) 库伦效率及 MFC 能量回收: 库伦效率(coulombic efficiency, CE)是评价 MFC 电子回收效率的参数, 定义为微生物燃料电池阳极表面产电微生物将底物中的有机物电量转化为电路电量的效率, 可以根据公式(1)^[14]计算:

$$CE = (M \int_0^t Idt) / (nFV\Delta COD) \quad (1)$$

式中, M 为基质摩尔质量, g/mol ; F 为法拉第常数, $96485 C/mol$; n 为 1 mol 基质充分氧化后转移的电子个数; V 为反应器溶液体积, L ; ΔCOD 为电池进出水 COD 的差值, g/L 。

MFC 回收的能量(normalized energy recovery, NER)以 kWh/m^3 来表征, 可以根据公式(2)^[15]计算得到:

$$NER = \int_0^t (U^2/R) dt / V \quad (2)$$

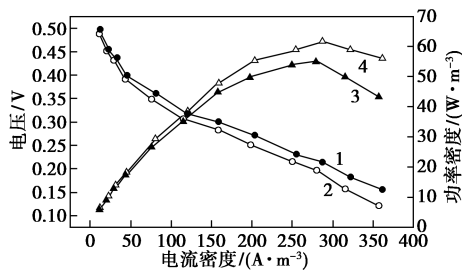
本研究还通过一款以低压 DC-DC 转换器芯片 TPS61200 为核心的充电电路实现对堆栈产生电能的回收。

2 结果与分析

2.1 不同堆栈单电池运行效果

采用多模块构建 MFC 堆栈前, 以单个阳极模块

与2片空气阴极构成单电池,空气阴极分立于阳极模块两侧,形成宽式MFC与窄式MFC 2种类型,有效容积分别约为8.0、4.5 L。经过30 d启动、稳定运行4个周期后测量2种电池的功率密度。2种MFC的功率密度曲线如图2所示。宽式MFC的最大功率密度约为 55.12 W/m^3 ,窄式MFC的最大功率密度约为 61.71 W/m^3 ,较宽式MFC提升11.9%,同时库伦效率也较宽式MFC有所提升,因此,单电池产电性能上,窄式MFC优于宽式MFC。COD去除方面,宽式MFC的COD去除率为94.3%,高于窄式MFC。以乙酸钠为底物时宽式MFC和窄式MFC的COD去除率及库伦效率见表1。



1—窄式MFC极化曲线;2—宽式MFC极化曲线;
3—宽式MFC功率密度;4—窄式MFC功率密度

图2 宽式MFC和窄式MFC的功率密度曲线和极化曲线

表1 以乙酸钠为底物时宽式MFC和窄式MFC的COD去除率及库伦效率(1 Ω条件下)

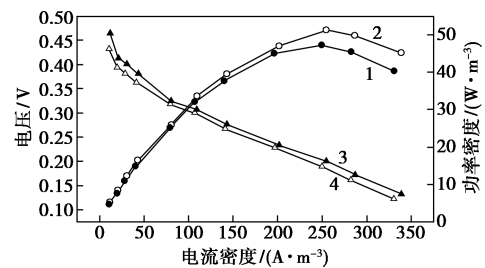
电池构型	COD去除率/%	库伦效率/%
宽式MFC	94.3	41.2
窄式MFC	92.1	45.2

丁为俊^[16]研究表明,当阴阳极面积比为0.3~0.8时MFC输出功率处于稳定的较高水平,实验中2种MFC的阴阳极面积比分别为:宽式MFC 0.4,窄式MFC 0.8,处于上述范围内,而当MFC体积增大时会带来功率密度的损耗,因此窄式MFC由于有效容积小,同时电极间距较小而表现出较好的产电性能。

2.2 并联后不同堆栈运行情况

多个MFC组件采用串联或并联的电路连接方式能够获得所需的电压或电流,但是串联过程中会因为电池内阻差异、组间电池电子交叉传递的阻力等因素引发反极现象等不良影响^[17-18],相对而言,并联过程中组间电池性能差异带来的负面影响减小,因此适合采用并联连接实现组件堆栈放大。

WMFCs由5个宽式MFC以玻璃胶固定构建而成,NMFCs则由9个窄式MFC构成,2种堆栈总有效容积均约为40 L。采用镀锡紫铜条分别将各组件的阳极或阴极以螺母连接方式并联,测试2种堆栈的产电性能,功率密度曲线如图3所示。NMFCs的最大功率密度达到 51.23 W/m^3 ,WMFCs的最大功率密度为 47.22 W/m^3 ,NMFCs相对WMFCs P_{max} 提高了8.49%。与单电池功率密度相比,形成堆栈后均有所下降。将2种堆栈外接1 Ω电阻运行,测得相应的COD去除率和库伦效率如表2。WMFCs的COD去除率与库伦效率均高于NMFCs,并且单个周期运行下WMFCs所回收的能量为 0.229 kWh/m^3 ,比NMFCs回收的能量 0.217 kWh/m^3 多了5.53%。由图4看出,NMFCs单个周期时间跨度少于WMFCs,更快地出现电压下降的现象,反映了NMFCs在获得相对高功率密度的同时产电的持久

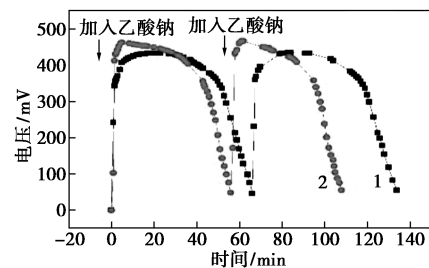


1—宽式MFC功率密度;2—窄式MFC功率密度;
3—窄式MFC极化曲线;4—宽式MFC极化曲线

图3 WMFCs和NMFCs的功率密度曲线和极化曲线

表2 以乙酸钠为底物时宽式堆栈和窄式堆栈的COD去除率和库伦效率(1 Ω条件下)

堆栈构型	COD去除率/%	库伦效率/%
WMFCs	92.8	24.4
NMFCs	89.3	22.7



1—WMFCs;2—NMFCs

图4 WMFCs和NMFCs的电压随时间的变化曲线(1 Ω条件下)

性较差的情况,主要是由于 2 种堆栈在相同总有效容积下,NMFCs 并联组件数 9 个较 WMFCs 并联组件数多 4 个,放大了组建电池差异带来的不良影响,单组件的扰动对堆栈整体运行产生的影响较大,因而与 WMFCs 相比,产电稳定性与持久性较差。

2.3 并联材料对堆栈运行的影响

由于在实际的电池组连接中,不可避免地存在接触电阻与导线电阻,因此运行过程中始终存在功率损失。郭剑等^[12]通过对 4.5 L MFC 做串并联研究得出接触电阻对于电池组的性能有影响,当 MFC 容积增大时影响显著。为降低接触电阻的影响,可以采用增加导线直径、采用导电性好的材料以及增加接触面积等方式。本研究采用 4 种不同并联材料对 2 种堆栈的产电性能进行测试,重要的电学参数如表 3 所示,发现以最大功率密度为标准的情况下,对于相同类型堆栈,性能由好到次为:紫铜>镀锡紫铜>黄铜>镀锡黄铜。当材料由紫铜切换为黄铜时,WMFCs 下降 5.09%,NMFCs 下降 5.41%;当材料由紫铜切换为镀锡紫铜时,WMFCs 下降 3.06%,NMFCs 下降 3.01%。因此镀锡后对性能影响较小。对于不同类型堆栈,由于材料切换带来的功率密度变化范围较小,因此 NMFCs 始终保持比 WMFCs 较高的最大功率密度。以材料价格为标准的经济性上看,小批量下经济性由优到劣为:黄铜>紫铜>镀锡黄铜>镀锡紫铜,当规模化时经济性差异可以忽略,因此紫铜相比黄铜是较好的并联材料选择。

表 3 采用不同并联材料时 WMFCs 和 NMFCs 的电学参数

堆栈构型	材料类型	内阻/ ($m\Omega \cdot m^3$)	最大功率密度/ ($W \cdot m^{-3}$)	最大功率/ 率/W	开路电压/V
WMFCs	黄铜	1.47	46.23	1.85	0.597
	紫铜	1.30	48.71	1.95	0.598
	镀锡黄铜	1.57	45.65	1.83	0.596
	镀锡紫铜	1.37	47.22	1.89	0.598
NMFCs	黄铜	1.41	49.96	2.00	0.577
	紫铜	1.23	52.82	2.11	0.578
	镀锡黄铜	1.50	49.01	1.96	0.577
	镀锡紫铜	1.28	51.23	2.05	0.577

一般的电路连接材料使用铜条,但随着运行时间增加会逐渐腐蚀使电阻增加,而对并联材料做镀锡处理能延缓该过程。为考察铜条随时间推移产生的腐蚀情况对堆栈产电性能的影响,将紫铜与镀锡

紫铜放置在相同的开放环境下,以新出厂、放置 3 个月、6 个月、12 个月的材料连接电池堆栈,测试得到的最大功率密度如表 4 所示。对于同种堆栈,紫铜并联下随放置时长增加 P_{max} 下降程度相比镀锡紫铜较快,以 WMFCs 为例,放置 12 个月的紫铜并联时 P_{max} 为 $46.21 W/m^3$,较新出厂紫铜下降 5.13%,放置 12 个月的镀锡紫铜并联时 P_{max} 为 $46.33 W/m^3$,较新出厂紫铜下降 1.88%。在实际规模应用中,通常要求堆栈可靠稳定运行 1 年以上,因此结合产电性能、运行寿命及经济性 3 方面,选择镀锡紫铜作为并联材料是合适的。

表 4 WMFCs 和 NMFCs 的功率密度随并联材料放置月数变化的情况

堆栈构型	材料类型	并联材料不同放置月数下最大功率密度/ ($W \cdot m^{-3}$)			
		0 月	3 月	6 月	12 月
WMFCs	紫铜	48.71	48.23	47.78	46.21
	镀锡紫铜	47.22	47.01	46.80	46.33
NMFCs	紫铜	52.82	51.98	51.03	49.84
	镀锡紫铜	51.23	50.81	50.55	49.67

2.4 不同堆栈接入储能系统的情况

将 WMFCs 与 NMFCs 分别接入一款以低压 DC-DC 转换器芯片 TPS61200 为核心的充电电路,升压后通过电源管理芯片为容量 1 000 mAh、工作电压 3.7 V 的锂电池充电。在以 1 g/L 乙酸钠为底物时,分别运行 2 个周期后,WMFCs 可将锂电池电量由 0 充至 100%,NMFCs 可将锂电池电量由 0 充至约 83%,显示 WMFCs 有相对 NMFCs 较好的产电性能。该情况与 1 Ω 阻值下计算得到的回收能量情况相比有所下降,但表明通过并联堆栈,WMFCs 相对单电池的产电性能下降程度较 NMFCs 相对单电池的产电性能较小,同时使电池容量提升,与储能电路配合使 MFC 堆栈能量应用场景更加丰富。

3 结论

开展了空气阴极 MFC 堆栈后形成放大电池的工艺优化研究,得出以下结论。

(1) 设计宽式 MFC 与窄式 MFC 2 种不同 MFC 构型,单电池运行下窄式 MFC 具备较好的产电性能,宽式 MFC 具备较好的 COD 脱除性能,因此在低压低功率情景下可以选用窄式 MFC,在污染物脱除情景下可以选用宽式 MFC。

(2)以镀锡紫铜条并联连接构建了 WMFCs 与 NMFCs 2 种堆栈,WMFCs 最大功率密度为 47.22 W/m³,NMFCs 最大功率密度为 51.23 W/m³,相较于单电池最大功率密度均有所下降,但实现了整体功率和电池容量的提升,扩大了应用场景范围。堆栈后形成放大电池,由于 NMFCs 并联组件数较多造成较多的能量损失,因此 1 个运行周期下 WMFCs 相比 NMFCs 多回收 5.53% 的能量,并且 WMFCs 依然保持较高的 COD 去除率,在实际规模处理中应选用 WMFCs。

(3)接触电阻和导线电阻使堆栈功率产生损耗,考察了 4 种并联材料对 WMFCs 和 NMFCs 产电性能的影响,兼顾性能、经济性和使用寿命 3 方面,镀锡紫铜条是实际规模化的合理选择。

(4)研究还通过接入自主设计的储能电路实现了电能的回收,从实际应用角度验证了 WMFCs 与 NMFCs 相比具有较好的能量回收功能,并且通过锂电池储能使 MFC 堆栈实际规模化更加可靠。

参考文献

- [1] Bruce E Logan. 微生物燃料电池[M]. 冯玉杰,王鑫,史昕欣,等译.北京:化学工业出版社,2009:4.
- [2] Aelterman P, Rabaey K, Pham H T, et al. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(10):3388-3394.
- [3] Cheng S, Logan B E. Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(6):4468-4473.
- [4] Liu H, Cheng S, Logan B E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(14):5488-5493.
- [5] Mccarty P L, Bae J, Kim J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17):7100-7106.
- [6] Zhuang L, Yuan Y, Wang Y, et al. Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater [J]. Bioresource Technology, 2012, 123:406-412.
- [7] Chopra S, Sharma R K, Marfurt K J. Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells [J]. Bioelectrochemistry, 2013, 92(2):22-26.
- [8] Feng Y, He W, Liu J, et al. A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2014, 156(2):132-138.
- [9] Zhang F, Ge Z, Grimaud J, et al. Long-term performance of liter-scale microbial fuel cells treating primary effluent installed in a municipal wastewater treatment facility [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(9):4941-4948.
- [10] Hiegemann H, Herzer D, Nettmann E, et al. An integrated 45 L pilot microbial fuel cell system at a full-scale wastewater treatment plant [J]. Bioresource Technology, 2016, 218:115-122.
- [11] 李顶杰,何辉,卢翠香,等.串/并联微生物燃料电池的性能[J].过程工程学报,2009,9(2):338-343.
- [12] 郭剑,潘彬,叶遥立,等.活性炭空气阴极微生物燃料电池的放大和串并联组合研究[J].现代化工,2013,33(10):99-103.
- [13] Asensio Y, Mansilla E, Fernandez-Marchante C M, et al. Towards the scale-up of bioelectrogenic technology: Stacking microbial fuel cells to produce larger amounts of electricity [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2017, 47(10):1115-1125.
- [14] Logan B E, Regan J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells [J]. Trends in Microbiology, 2006, 14(12):512-518.
- [15] He Z. Development of microbial fuel cells needs to go beyond "Power Density" [J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(3):700-702.
- [16] 丁为俊.微生物燃料电池扩大化及实用化关键技术的研究[D].杭州:浙江大学能源工程学院,2017.
- [17] Gurung A, Oh S E. The improvement of power output from stacked microbial fuel cells (MFCs) [J]. Energy Sources Part A: Recovery Utilization & Environmental Effects, 2012, 34(17):1569-1576.
- [18] An J, Lee H. Occurrence and implications of voltage reversal in stacked microbial fuel cells [J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(6):1689-1695. ■
- [15] Yang D M, Wang B, Li Y T, et al. Treatment of high concentration sulfide wastewater by ammonium persulfate oxidation method [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(1):87-91.
- [16] Tuan P A, Jurate V, Mika S. Electro-dewatering of sludge under pressure and non-pressure conditions [J]. Environmental Technology, 2008, 29(1):1075-1084.
- [17] Reddy K, Rjurbanek A, Khodadoust A P. Electroosmotic dewatering of dredged sediments: Bench-scale investigation [J]. Journal of Environmental Management, 2006, 78(2):200-208.
- [18] 李亚林,刘蕾,魏添,等.电渗透污泥脱水的影响因素分析及响应曲面优化[J].应用化工,2017,46(1):127-131.
- [19] Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, et al. Electro-dewatering of wastewater sludge: Influence of the operating conditions and their interactions effects [J]. Water Research, 2011, 45(9):2795-2810.
- [20] Saveyn H, Curvers D, Pel L, et al. In situ determination of solidosity profiles during activated sludge electro-dewatering [J]. Water Research, 2006, 40(11):2135-2142.
- [21] 白润英,陈湛,张伟军,等.过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制[J].环境科学,2017,38(3):1151-1158.
- [22] 王世磊. Design-Expert 软件在响应面优化法中的应用[D].郑州:郑州大学硕士学位论文,2009. ■

(上接第 184 页)