

湿地型微生物燃料电池处理废水 及同步产电研究

王丽^{1*}, 李雪², 王琳²

(1. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;
2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266000)

摘要: 利用芦苇构建单室湿地阴极型升流式微生物燃料电池 (microbial fuel cell-constructed wetland, MFC-CW), 研究阴极基质材料的种类、粒径及进水 COD 浓度对 MFC-CW 的产电和污水净化性能的影响。结果表明, 阳极基质材料为 2~4 mm 颗粒活性炭, 阴极基质材料为 4~8 mm 颗粒石墨时, 电池性能最佳, 最大输出电压为 318 mV (外电阻为 1 000 Ω), 最大功率密度达到 0.197 W/m³, 库伦效率为 2.1%。阴极基质材料的种类和粒径对 MFC-CW 的污水净化性能的影响较小, COD 去除率均在 80% 左右。进水 COD 浓度是影响 MFC-CW 运行性能的一项重要参数, 系统输出功率密度及 COD 去除率均随进水 COD 浓度的增加呈现先上升后下降的趋势, 当进水 COD 浓度在 200~300 mg/L 时系统整体运行性能最佳。

关键词: 微生物燃料电池; 人工湿地; 污水净化; 产电; 阴极基质材料; 进水 COD 浓度

中图分类号: TM911.45

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.036

Study on wastewater treatment by wetland type microbial fuel cell and simultaneous electricity generation

WANG Li^{1*}, LI Xue², WANG Lin²

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, China)

Abstract: A single-chamber wetland biocathode type microbial fuel cell (MFC) is constructed by means of reed in order to study the effects of cathode substrate materials and influent COD concentration on its power generation and wastewater treatment performance. The results indicate that species and particle size of the cathode substrate materials have a great effect in electricity generation performance of MFC. The maximum output voltage, the maximum power density and Kulun efficiency are 318 mV (external resistance of 1 000 Ω), 0.197 W/m³ and 2.1% respectively when the anode substrate materials are granular activated carbon (2-4 mm) and the cathode substrate materials are granular graphite (4-8 mm). Besides, species and particle size of the cathode substrate materials have little effect on wastewater treatment performance of MFC-CW. The removal rate of COD is about 80%. Furthermore, the influent COD concentration is a crucial operating parameter of MFC. The output power density and COD removal rate show a tendency of increasing at first and then decreasing with the growth of influent COD concentration, and the system will perform the best when influent COD concentration is in the range of 200-300 mg/L.

Key words: microbial fuel cell; constructed wetland; wastewater treatment; electricity generation; cathode substrate materials; influent COD concentration

湿地型微生物燃料电池 (MFC-CW) 是将微生物燃料电池与人工湿地相结合的一种新型产能及净水装置, 利用微生物代谢作用将阳极有机物厌氧氧化同时获得电能^[1]。当植物的根系位于阴极区, 形成植物-微生物-电极材料的复合生物阴极电极, 利用植物根际泌氧为阴极提供还原反应电子受体, 并在根系周围的还原态基质中形成氧化态微环境^[2], 降低阴极曝气所需的运行成本; 同时利用植物复合生物阴极代替传统 MFC 的贵金属阴极, 极大降低电极材料成本, 提高电极的催化活性^[3]。

Fang 等^[4]的实验中, 种植空心菜的 MFC-CW 系统获得的最高功率密度 0.323 W/m³, 内阻为

217.7 Ω ; 而未种植空心菜的 MFC-CW 系统最高功率密度仅为 0.191 W/m³, 内阻为 272.9 Ω 。Liu 等^[5]的实验中, 有植物的 MFC-CW 阴极相比没有植物的阴极的电极电位提高了 97 mV, 其指出植物有助于提高阴极生物膜的催化活性, 能够有效提高阴极生物膜内的微生物种群丰度, 使阴极细菌细胞密度提高 58%。这些研究均表明湿地植物的介入有利于微生物燃料电池的产电性能。

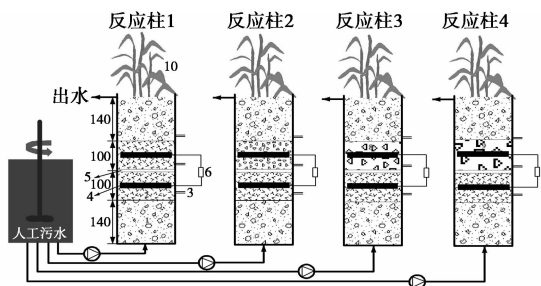
目前 MFC-CW 在国内外的研究处于起步阶段, 本研究构建芦苇为湿地植物的单室湿地阴极型微生物燃料电池, 采用升流运行模式, 阳极基质材料选用颗粒活性炭, 阴极基质材料分别选用不同规格的颗

粒活性炭和颗粒石墨,利用污水进行调试挂膜形成复合生物阴极,研究阴极基质材料的种类和粒径对MFC-CW净化及产电性能的影响;利用玻璃纤维代替离子交换膜形成水力质子输送,提高质子传递效率,试图有效降低MFC-CW内阻;并设置不同的进水COD浓度,以研究进水COD浓度对系统产电及污水净化性能的影响。

1 材料和方法

1.1 实验装置及材料

采用的MFC-CW系统由有机玻璃柱制成,内径18 cm,总高52 cm,分别在18、28、38 cm处设置采样口,如图1所示。反应器总容积为13.2 L,有效储水容量为7.3 L;阳极区总容积为2.54 L,有效储水容量为1.35 L。从下往上沿筒身分别为砾石层、火山岩层(粒径为2~5 mm,厚度14 cm)、阳极电极层(厚度为10 cm)、玻璃纤维层(厚度为1 cm)、阴极电极层(厚度为10 cm)和火山岩层(粒径、厚度同上)。MFC-CW阳极基质材料和反应柱1的阴极基质材料均为颗粒活性炭(粒径为2~4 mm,比表面积为1 000~1 500 m²/g),反应柱2、3和4的阴极基质材料为颗粒石墨,粒径分别为2~4、4~8、8~12 mm。颗粒活性炭和颗粒石墨用蒸馏水洗涤至少3次后,用1 mol/L HCl浸泡24 h,然后再用蒸馏水洗涤5次以上^[6]。MFC-CW阳极和阴极分别插入3根石墨棒(直径1 cm,长16 cm)作为电极,由铜导线(直径为1 mm)接出连接1 000 Ω的电阻形成闭路,并采用环氧树脂将暴露于溶液中的金属部分密封,防止金属与溶液接触发生反应。人工湿地植物选用芦苇,根系种植于阴极电极层。实验装置用黑色塑料袋包裹防止藻类生长^[7],因为藻类生命力旺盛,在反应柱中大量繁殖易造成堵塞。MFC-CW运行环境温度为15~20℃。



1—碎石;2—颗粒活性炭;3—碎石;4—石墨棒;5—玻璃纤维;
6—电阻;7—颗粒石墨(2~4 mm);8—颗粒石墨(4~8 mm);
9—颗粒石墨(8~12 mm);10—植物

图1 MFC-CW实验装置图

1.2 实验废水和接种污泥

装置启动及正常运行时,人工配制污水的组成^[8]为:葡萄糖50~500 mg/L、KNO₃ 252.5 mg/L、Na₂H₂PO₄ 32.44 mg/L、Na₂HPO₄ 17.95 mg/L、NaHCO₃ 3 336 mg/L、NaCl 330 mg/L、MgSO₄·7H₂O 200 mg/L、CaCl₂ 15 mg/L、FeCl₃·6H₂O 1 mg/L、MnSO₄·H₂O 28 mg/L、CoCl₂·6H₂O 0.24 mg/L、Na₂MoO₄·2H₂O 0.04 mg/L。MFC-CW接种污泥取自青岛市团岛污水处理厂的二沉池回流污泥(MLSS为12.7 g/L)。向反应器中接入4 L污泥用于系统的挂膜。

接种后,由蠕动泵(BT100-1L)从MFC-CW反应器底部进水口向系统连续输送COD浓度为50~200 mg/L的污水进行培养,进水流量为2.5 mL/min,水力停留时间2 d。系统运行一段时间后,可重复产生最高电压即视为稳定。系统稳定后,按照实验设定的含量向其连续通入COD浓度分别为50、100、200、300、400、500 mg/L的人工污水,每种COD浓度维持1周。

1.3 测试与计算方法

输出电压(U)通过数据采集卡进行在线纪录,记录时间间隔为1 min。电路中的电流(I)用欧姆定律计算: $I=U/R$ 。电流密度 $j=I/V$, V 为反应柱阳极区有效容积(m³)。反应器的功率输出,单位体积功率密度 $q=P/V$ 。极化曲线采用稳态放电法测量,内阻采用极化曲线法测定。

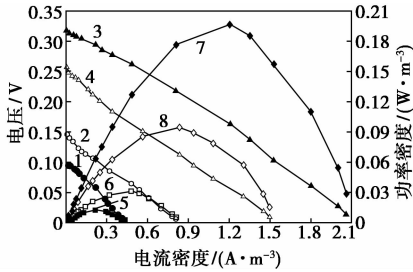
COD浓度采用重铬酸钾氧化法测定,总氮(total nitrogen, TN)浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度计法(GB 11894—89)测定,氨氮(ammonia nitrogen, NH₄⁺-N)浓度采用纳氏试剂法(GB 11914—89)测定,总磷(total phosphorus, TP)浓度采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)测定,pH利用pH计(Thermo)测定,溶解氧(dissolved oxygen, DO)利用溶氧仪(HI9143)测定。

2 结果和讨论

2.1 MFC-CW产电性能分析

MFC-CW以二沉池回流污泥作为接种体,以葡萄糖为底物连续进水,首先采用COD为50 mg/L的模拟生活污水启动,然后逐步增加COD浓度至200 mg/L。待获得可重复的稳定的输出电压后,通过改变外电阻(5~10⁵ Ω)得到MFC-CW的功率密度曲线和极化曲线^[9],如图2所示。反应柱3的开路电压为4个系统中最大,为318 mV,其最大功率

密度 0.197 W/m^3 在外电阻为 $100 \ \Omega$ 时获得;反应柱 4 的开路电压次之,为 257 mV ,其最大功率密度 0.095 W/m^3 在外电阻为 $100 \ \Omega$ 时获得;反应柱 2 的开路电压为 147 mV ,其最大功率密度 0.031 W/m^3 也在外电阻为 $100 \ \Omega$ 时获得;反应柱 1 的开路电压最小,为 98 mV ,其最大功率密度 0.013 W/m^3 在外电阻为 $200 \ \Omega$ 时获得。



1—反应柱 1 电压;2—反应柱 2 电压;3—反应柱 3 电压;
4—反应柱 4 电压;5—反应柱 1 功率密度;6—反应柱 2
功率密度;7—反应柱 3 功率密度;8—反应柱 4 功率密度

图 2 MFC-CW 系统的极化曲线和功率密度

由极化曲线的线性区域估算系统的内阻^[10],4 个反应柱的内阻分别为 160 、 109 、 96 、 $116 \ \Omega$,其中反应柱 3 的内阻最小,反应柱 1 的内阻最大。目前已报道的使用分隔材料的微生物燃料电池的内阻一般在几百到几千欧姆甚至更高,与其他研究相比本实验的内阻较小,这主要是因为本实验在阳极和阴极之间采用玻璃纤维代替离子交换膜。离子交换膜是 MFC 中常用的阻隔材料,但其会阻碍底物进入阴极使膜两侧产生 pH 梯度,因此增加了跨膜内阻,且底物会堵塞质子交换膜,造成膜污染^[11];而玻璃纤维多孔,污水容易穿过,因此跨膜内阻大大降低^[11-12]。

库仑效率也是衡量 MFC 产电性能的一个重要指标。基质在降解过程中产生的电子只有一部分通过负载到达阴极并被利用,另外一部分可能被用来还原其他物质。本研究 4 个反应柱在最大功率密度输出时的库仑效率分别为 0.40% 、 0.92% 、 2.10% 、 1.50% 。库仑效率较低的主要原因是当葡萄糖作为底物时,参与的微生物数量相应较多,非产电菌降解有机物而未用于产电^[13]。另外,本研究中电极体积占反应柱体积的比例太小,除电极外还有很多位置例如火山岩、砾石等可供细菌附着和生长,这些细菌氧化有机物产生的电子不能被阳极捕获,造成电子的损失而使库仑效率降低。

2.2 MFC-CW 对污水的净化

4 个反应柱对污水的净化效果如表 1 所示。4 个反应柱的 COD 去除率分别为 76.9% 、 75.8% 、

83.3% 、 80.6% ,其中反应柱 3 的去除率最高,反应柱 2 的去除率最差;总氮及氨氮的去除率均较高,分别达 70% 和 80% 左右;4 个反应柱的总磷去除率均较低,在 40% 左右,这可能是由于磷的去除主要依赖填料的吸附作用,而本实验的反应柱已运行了半年,填料吸附作用减弱。

从表 1 中可以看出,4 个反应柱对污水的处理效果相近,这说明阴极填料种类及粒径对 MFC-CW 的污水处理性能影响不大。

表 1 MFC-CW 污水处理性能

	平均浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				去除率/%				
	进水	反应柱 1	反应柱 2	反应柱 3	反应柱 4	反应柱 1	反应柱 2	反应柱 3	反应柱 4
COD	186.00	43.00	45.00	31.00	36.00	76.90	75.80	83.30	80.60
TN	15.51	4.62	5.35	4.46	5.03	70.23	65.50	71.25	67.56
NH_4^+-N	3.80	0.48	0.23	0.74	0.35	87.25	93.96	80.54	90.60
TP	5.87	3.81	3.47	3.73	3.57	34.98	40.81	36.37	39.14

3 不同底物浓度对 MFC-CW 的影响

3.1 不同底物浓度对 MFC-CW 产电性能的影响

在单室升流式空气阴极 MFC-CW 中,底部进水流在满足阳极微生物所需能量的同时,还需保证溶液升流至阴极时不会因底物降解不充分而浓度过高以消耗电子受体溶解氧,造成阴极电势的下降^[14]。因此,进水 COD 浓度对 MFC-CW 的运行性能有重要影响^[15]。随着进水 COD 浓度的不断增加,MFC-CW 系统的产电电压先增大后减小,当进水 COD 浓度为 200 mg/L 时 4 反应柱电压及功率密度均达到最大,反应柱 1、2 在 COD 为 50 mg/L 时电压最小,反应柱 3、4 在 COD 为 500 mg/L 时电压最小。表 2 为 4 个反应柱最大功率密度、内阻及库仑效率随进水 COD 浓度的变化。内阻随进水 COD 浓度的增加基本呈现先增大后减小的趋势,在 COD 为 400 mg/L 时最小。库仑效率随进水 COD 的增加逐渐减小。

表 2 不同 COD 浓度的 MFC-CW 能量输出

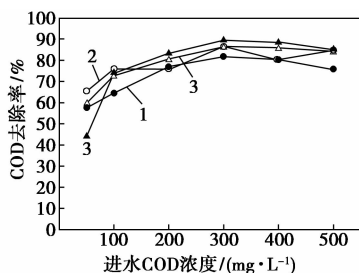
COD ^① / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$P_{\text{max}}^{\text{②}}/(\text{mW}\cdot\text{m}^{-3})$				$R_{\text{int}}^{\text{③}}/\Omega$				$\text{CE}^{\text{④}}/\%$			
	柱 1	柱 2	柱 3	柱 4	柱 1	柱 2	柱 3	柱 4	柱 1	柱 2	柱 3	柱 4
100	7.3	12.5	145.2	85.1	131	96	87	110	0.71	1.12	3.92	3.05
200	12.6	31.3	196.8	94.6	160	110	95	116	0.4	0.92	2.10	1.50
300	10.8	28.5	128.1	48.6	144	84	64	104	0.21	0.46	0.94	0.60
400	8.9	18.5	87.5	42.8	134	79	62	81	0.16	0.32	0.73	0.45
500	4.5	3.0	72.7	34.4	129	86	79	85	0.1	0.24	0.56	0.34

注:①进水 COD 浓度;②最大输出功率密度;③系统内阻;④最大功率密度输出时的库仑效率。

在 COD 为 100 时,库伦效率在 0.71%~3.92%;而当 COD 为 500 时,库伦效率仅为 0.10%~0.56%。这说明随着进水 COD 浓度的增加,输出电压的实际增值小于理论增值,即增加的那部分有机物只有一小部分用于产电。因此,MFC-CW 在进水 COD 浓度较低时产电性能更强。

3.2 不同底物浓度对 MFC-CW 污水净化的影响

MFC-CW 的 COD 去除率随进水 COD 浓度的变化如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着进水 COD 浓度的增加,系统 COD 去除率先增加后减小,在进水 COD 为 300 mg/L 时去除率最高,为 86%左右;50 mg/ L 时去除率最低,为 60%左右。但随着进水 COD 浓度的增加,出水 COD 浓度也逐渐增大,系统出水水质变化较大。



1—反应柱 1;2—反应柱 2;3—反应柱 3;4—反应柱 4

图 3 不同 COD 浓度的 MFC-CW 污水净化

4 结论

(1)构建单室升流式空气阴极 MFC-CW 系统,在净化污水的同时产电,系统能够长期稳定运行,输出的最大功率密度为 0.197 W/m^3 。

(2)MFC-CW 阴极基质材料的种类和粒径对产电性能有较大影响。阳极为 2~4 mm 颗粒活性炭时,阴极采用 4~8 mm 颗粒石墨产电性能最好;其次为 8~12 mm 颗粒石墨;阴极采用 2~4 mm 颗粒活性炭时产电性能最差。

(3)MFC-CW 阴极基质材料对净化性能影响不大,4 个反应柱 COD 去除率均在 80%左右。

(4)进水 COD 浓度是影响 MFC-CW 运行性能的一项重要参数,系统输出功率密度及 COD 去除率均随进水 COD 浓度的增加呈现先上升后下降的趋势,当进水 COD 浓度在 200~300 mg/L 时系统整体运行性能最佳。

参考文献

[1] Wu H, Zhang J, Ngo H H, *et al.* A review on the sustainability of

constructed wetlands for wastewater treatment; Design and operation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175:594-601.

[2] Helder M, Strik D, Hamelers H, *et al.* Concurrent bio-electricity and biomass production in three plant-microbial fuel cells using *spartina anglica*, *arundinella anomala* and *arundo donax* [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10):3541-3547.

[3] Wang J, Song X, Wang Y, *et al.* Nitrate removal and bioenergy production in constructed wetland coupled with microbial fuel cell; Establishment of electrochemically active bacteria community on anode [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221:358-365.

[4] Fang Z, Song H, Cang N, *et al.* Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144(6):165-171.

[5] Liu S, Song H, Wei S, *et al.* Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland-Microbial fuel cell systems [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166(166c):575-583.

[6] Zhang J, Zhang E, Scott K, *et al.* Enhanced electricity production by use of reconstituted artificial consortia of estuarine bacteria grown as biofilms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5):2984-2992.

[7] Doherty L, Zhao X, Zhao Y, *et al.* The effects of electrode spacing and flow direction on the performance of microbial fuel cell-constructed wetland [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 79:8-14.

[8] Fang Z, Song H, Ning C, *et al.* Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68(68):135-141.

[9] 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.

[10] Puig S, Coma M, Desloover J, *et al.* Autotrophic denitrification in microbial fuel cells treating low ionic strength waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4):2309-2315.

[11] Zhang X, Cheng S, Huang X, *et al.* The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(5):659-664.

[12] Liu S, Song H, Li X, *et al.* Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013:1-10.

[13] Logan B, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* Microbial fuel cells; Methodology and technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5181-5192.

[14] 项文力. 微生物燃料电池在人工湿地中的基础研究应用 [D]. 南京: 东南大学, 2012.

[15] Villaseñor J, Capilla P, Rodrigo M A, *et al.* Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland-Microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates [J]. *Water Research*, 2013, 47(17):6731-6738. ■