缓冲液对微生物燃料电池产电性能影响研究

强琳¹,袁林江²*,丁擎²

(1. 宝鸡市环境保护监测站,宝鸡 721006; 2. 西安建筑科技大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室,西安 710055) **摘要:**微生物燃料电池(microbial fuel cell,MFC)应用于废水处理是一项非常有潜力的除污产能的绿色技术.但 MFC 运行过程 中采用磷酸盐缓冲液不符合除污产能要求,增加水体富营养化趋势且增加水处理成本.试验采用单极室微生物燃料电池处理 模拟生活污水,以投加 PBS(phosphate buffer solution)缓冲液为参比对象,讨论了投加硼砂缓冲液和无缓冲液对产电功率、库仑 效率以及出水 pH 的影响. 200 mmol/L的 PBS 缓冲液电导率为 1.973 mS/cm,最大输出功率为 36.4 mW/m²,最大库仑效率为 2.92%,出水 pH 为(7.00±0.05). 100 mmol/L的硼砂缓冲液的导电率为 1.553 mS/cm,输出功率最大 26.2 mW/m²,库仑效率 为 6.26%,是 PBS 缓冲液库仑效率的 2.14倍,显著地提高了电子回收率,出水 pH 为 7.35. 无缓冲液电导率为 0.314 mS/cm, 最大输出功率为 27.64 mW/m²,库仑效率为 2.82%,出水 pH 约为 7.43. 不投加缓冲液的电导率仅为投加 PBS 缓冲液的 1/6, 硼砂缓冲液的 1/5,功率比 PBS 低 8.76 mW/m²,比硼砂缓冲液高 1.24 mW/m².试验结果表明投加适宜浓度的硼砂缓冲液可 大大提高电子回收率,不投加缓冲液 MFC 在间歇运行模式下可成功运行.

关键词:微生物燃料电池;缓冲液;产电功率;库仑效率;电导率

中图分类号:X382 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)05-1524-05

Influence of Buffer Solutions on the Performance of Microbial Fuel Cell Electricity Generation

QIANG Lin¹, YUAN Lin-jiang², DING Qing²

(1. Environmental Protection Monitoring Station of Baoji, Baoji 721006, China; 2. Key Laboratory of Northwest Water Resources Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Microbial fuel cell (MFC) is a potential green technology due to its application in wastewater treatment and renewable energy generation. Phosphate buffer solution (PBS) has been commonly used in MFC studies to maintain a suitable pH for electricity generating bacteria and/or to increase the solution conductivity. However, it has some drawbacks using PBS in MFC: One is that the addition of a high concentration of phosphate buffer in MFCs is expensive, especially for the application in wastewater treatment; the other is that phosphates can contribute to the eutrophication conditions of water bodies if the effluents are discharged without the removal of phosphates. By adding PBS buffer as the comparison , the study investigated the effect of borax buffer and in the absence of buffer on the performance of electrical power, coulomb efficiency and effluent pH. 200 mmol/L PBS was the best, conductivity was 1.973 mS/cm, the maximum power density was 36.4 mW/m² and the maximum coulomb efficiency was 2.92% , effluent pH was almost at (7.00 ± 0.05). 100mmol/L borax buffer solution, conductivity was 1.553 mS/cm; the maximum power density was 26.2 mW/m², coulomb efficiency of 6.26%, which was 2.14 times to PBS and greatly increased the electron recovery efficiency with the effluent pH was (7.35 ± 0.05). While free buffer solution conductivity was 0.314 mS/cm, maximum power density was 27.64 mW/m²; coulomb efficiency was 2.82% and the effluent pH of approximately 7.43. The electrolyte which in absence of buffer solution conductivity was 1/6 of adding PBS buffer, 1/5 of borax buffer, while its power density lower 8.76 mW/m² than adding PBS and higher 1.24 mW/m² than borax buffer. The results showed that adding the suitable concentration of borax buffer may improve the electron recovery efficiency and under batch conditions, MFC run successfully without adding buffer solution to MFC.

Key words: microbial fuel cell(MFC); buffer solution; power generation; coulomb efficiency; conductivity

微生物燃料电池处理废水是一项集除污与能源 回收于一体的新型废水处理技术^[1-6],目前较多研 究都采用磷酸缓冲液^[7-10],主要是因为其调节 pH 的效果好且提高离子电导率.但投加 PBS 缓冲液存 在严重缺陷,人为给水中增加了大量的营养元素磷, 造成水体二次污染.考虑到后续昂贵的除磷费用, 投加 PBS 缓冲液的 MFC 技术应用到实际水处理中 与廉价的生物法相去甚远.国内外有研究者开始考 虑采用其他缓冲液代替 PBS 缓冲液.Fan 等^[11]以重 碳酸盐为缓冲液,在 pH 值为 9 时产生最大输出功 率为2 770 mW/m². You 等^[12]采用双极室微生物燃 料电池,给投加了硝化菌的阴极室不投加缓冲液,

- 基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0659); 教育部"长江学者与创新团队发展计划"创新团队项目 (IRT0853)
- 作者简介:强琳(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为废水资 源化处理及环境可持续性,E-mail:tian_yamengchang@ 163.com
 - * 通讯联系人, E-mail:Linjiang_Yuan@ qq. com

收稿日期:2010-04-19;修订日期:2010-10-10

MFC 表现出极化内阻下降的现象. Joo 等^[13]研究了 phosphate、MES [2-(*N*-morpholino) ethane sulfonate, MES]、 HEPES [4-(2- hydroxyethyl)-1piperazineethanesulfonic acid, HEPES]和 PIPES [piperazine-*N*, *N'*-bis (2-ethanesulfonate), PIPES]4 种缓冲液对产电的影响. 硼砂-硼酸缓冲液体系无 营养元素且成分中含有氯化钠可增加电导率,本研 究采用硼砂-硼酸体系作为缓冲液考察了其对 MFC 产电性能的影响. 投加硼砂缓冲液也增加水处理成 本,为此试验同时考察了不投加缓冲液这种低成本 的运行条件对 MFC 产电性能的影响.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验的反应装置是单极室阴极微生物燃料电 池.阳极材料为碳布,有效面积为 20 cm².阴极材 料为质子膜(Nafion117,杜邦,美国)和载铂碳纸 (0.5 mg/cm²)热压,载铂侧对水侧,非载铂侧对空 气,有效面积为 12.56 cm².反应器有效容积为 150 mL.用钛线连接阳极、外接负载和阴极.外接负载 为电阻箱(ZX21,天水,中国),负载为1000 Ω.

1.2 反应器接种与运行

试验采用的接种菌污泥取自西安青岛汉斯啤酒 厂的 UASB 反应器,用模拟生活污水驯化1周,与基

质配水以1:2(50 mL 菌液,100 mL 基质配水)的比 例注入反应器 MFC 开始启动. 试验采用的基质配 水为模拟生活污水,污水的组成为乙酸钠0.2330 g/L,葡萄糖0.1700 g/L,可溶性淀粉0.1600 g/L, 蛋白胨 0.158 g/L,磷酸二氢钾0.070 0 g/L,硫酸铵 0.028 g/L,维生素 12.5 mL,矿物质 12.5 mL,自来 水1000 mL,废水的 COD 约为 600 mg/L^[14](如无特 殊说明,以下试验均采用此种模拟生活污水). 将接 种污泥和基质注入反应器前曝氮气,减少水中溶解 氧. 将反应器置于恒温培养箱,保持温度为(35 ± 1)℃.反应器间歇运行,待电压下降至 50 mV 以下 更换基质,从反应器中取出75 mL反应后水,再加入 等体积的模拟生活污水,开始下一周期运行. 电压 数据采集采用万用表(VC9806+,胜利,中国),每 0.5 h记录数据一次(计时为周期内每天 07:30~ 22:30). COD 采用重铬酸钾滴定法^[15]测定, pH 采 用精密 pH 计(pHS-3C,上海精密科学仪器有限公 司)测定,电导率采用电导率仪(DDS-307,上海大普 仪器有限公司)测定.

1.3 缓冲液

试验所采用的磷酸缓冲液由磷酸氢二钠和磷酸 二氢钠配制而成,具体配制方法见表 1.

缓冲液由硼砂、硼酸及氯化钠配制而成,配制方 法见表 2.

			7	fable 1 PBS ł	ouffer recipes				
项目 一	50 mmol/L			100 mmol/L			200 mmol/L		
	质量/g	分子量	浓度 ∕mmol·L ⁻¹	质量/g	分子量	浓度 ∕mmol·L ⁻¹	质量/g	分子量	浓度 /mmol·L ⁻¹
$\operatorname{Na_2HPO_4} \cdot 10H_2O$	11. 542	358.14	3. 222	23.084	358.14	6. 446	46. 186	358.14	12.896
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2.772	156.01	1.777	5. 544	156.01	3. 554	11.089	156.01	7.108

表1 PBS 缓冲液配方

1) 配方的 pH 均在 25℃左右测定为(7.00 ±0.05) mmol·L⁻¹,下同

表 2 硼砂-硼酸-氯化钠缓冲液配方

Table 2	Borax-boric	acid-sodium	chloride	buffer	recipe
abic 2	Dolax Dolle	uciu soulum	emoride	Dunoi	recipe

			Table 2 Bolax	-bone actu-so	inum emoriae i	suner recipes			
项目 一	50 mmol/L			100 mmol/L			200 mmol/L		
	质量/g	分子量	浓度	质量/g	分子量	液度 /mmol・L ⁻¹	质量/g	分子量	浓度
			$/ \mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$						$/ \mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$
H ₃ BO ₃	5.873	61.83	9.499	11.746	61.83	19.028	23.492	61.83	37.995
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0.572	381.37	0.149	1.144	381.37	0.299	2.288	381.37	0.599
NaCl	1.391	58.33	2.398	2.782	58.33	4.769	5.563	58.33	9.537

1.4 计算方法

功率密度:
$$P = \frac{1\,000\,U^2}{RA}$$
(1)

式中,P为功率密度, mW/m^2 ;U为外电路负载两端 电压,V; R为负载电阻, Ω ; A为阳极有效面积, m^2 .

电流:
$$I = \frac{U}{R}$$
 (2)

式中,U、R 同上.

库仑效率:
$$C_{\rm E} = \frac{C_{\rm P}}{C_{\rm e}}$$
 (3)

$$C_{\rm p} = \int_{t_0}^t I dt \tag{4}$$

式中,*I*为由式(2)所得,A;t₀为电池运行开始时间; t为电池运行时间,s.

$$C_{t} = Fb(S_{t} - S_{0})v/32$$
 (5)

式中, $F = 96\ 485\ C/mol\ e^-$; b = 4; S_0 、 S_t 为反应器 进水和出水中 COD,g/L; v为反应器容积,L.

2 结果与分析

2.1 PBS 缓冲液对产电的影响

很多 MFC 试验都采用 PBS 缓冲液来调节阳极 电解液的 pH. 本研究也采用了 3 种 PBS 浓度(50、 100、200 mmol/L)^[16~18]将其投加到上文提及的模拟 生活污水中,探讨其对产电的影响.测量3种不同 浓度的阳极电解液电导率分别为 1.745、1.898 和 1.973 mS/cm. 图 1 为不同浓度 PBS 缓冲液的产电 曲线,从图1中可看出,PBS浓度越大产电功率越 高. 当 PBS 浓度为 200 mmol/L时电导率最大,输出 电压最大为 269.8 mV, 输出功率最大为 36.4 mW/m², 库仑效率最大为 2.92%. 200 mmol/L的 PBS 缓冲液出水 COD 约为(90 ± 15) mg/L, 100 mmol/L的 PBS 出水 COD 约为(110 ±10) mg/L,50 mmol/L的 COD 约为(125 ±10) mg/L,出水 pH 均 在(7.00±0.05), 单个周期产电时长约为50h. 从 图 1 中看出在 30 h 前后 MFC 输出功率出现逆转, 50 mmol/L 和 100 mmol/L 的 产 电 效 率 高 于 200 mmol/L. 根据试验结果可认为 30 h 之前基质充分, 传质速度快,200 mmol/L的电解液产电效率高于和 50 mmol/L. 而 30 h 之后,由于 200 mmol/L基质消 耗速度比其他2种浓度快,基质不充分且积累了较 多的代谢废物导致其输出功率略低于 100 mmol/L 和 50 mmol/L.





Fig. 1 PBS buffer with different concentrations of an electricity generation curve

2.2 硼砂缓冲液对产电的影响

527

给处理废水的 MFC 中投加含有大量营养元素 磷的 PBS 缓冲液,不符合废水处理原则. 如果有缓 冲液既可调节阳极电解液的 pH 又不增加营养元素 还可以增加电导率将会是较理想的缓冲液类型,对 MFC 处理废水具有非常大的工程指导意义. 硼砂缓 冲液的成分是由硼砂、硼酸、氯化钠,满足 MFC 阳极 电解液的 pH 调节范围,其组分中含有氯化钠还可 增加电导率. 试验采用了3种缓冲液浓度(50、 100、200 mmol/L), 给模拟生活污水中(COD 约为 600 mg/L)投加这3种不同浓度的缓冲液后阳极电 解液电导率分别为 1.315、1.553 和 1.768 mS/cm. 从图 2 中可看出当硼砂缓冲液浓度为 50 mmol/L 时,最大输出电压为 217.3 mV,最大输出功率为 23.6 mW/m², 出水 COD 为(160 ± 10) mg/L, 出水 pH为7.39. 当硼砂缓冲液浓度为100 mmol/L时输 出最大电压,为228.9 mV,输出最大功率为26.2 mW/m²,出水 pH 为 7.35,出水 COD 为(165 ± 10) mg/L. 100 mmol/L的硼砂缓冲液产电周期时长最大 为119 h,库仑效率为6.26%,电子回收率有显著的 提高,是同浓度 PBS 缓冲液库仑效率的 2.14 倍. 当 硼砂缓冲液浓度增加到 200 mmol/L后电导率提高, 但最大电压仅为 141.7 mV, 功率为 10 mW/m², 与 100 mmol/L硼砂缓冲液相比功率有极大的下降,而 COD 上升至(220 ± 20) mg/L, 出水 pH 为 7.32. 笔 者认为是高浓度的硼元素抑制了微生物的电化学活 性. 相比同浓度 PBS 缓冲液出水,投加硼砂缓冲液 出水 COD 均有所增加. pH 较进水相比反而出现上 升现象,这与其他 MFC 研究规律相反^[19~21]. 经分 析 pH 增加是因为试验接种菌为产甲烷菌,菌种驯 化不完全,还有较多的甲烷菌在产气的同时产生了 一定碱度,又因硼砂缓冲液缓冲效果不佳,故 pH 有



所上升.

200 mmol/L周期结束后做了 100 mmol/L缓冲 液周期,考察高浓度的硼砂缓冲液是否抑制了微生 物的活性. 从图 3 中可看出,将硼砂缓冲液浓度降 低到 100 mmol/L之后,最大输出电压为 225.1 mV, 基本恢复到正常的产电水平. 故可认为高浓度硼砂 缓冲液对微生物产电有抑制作用,100 mmol/L的硼 砂缓冲液适合微生物产电且有利于提高电子回 收率.



图 3 产电恢复 Fig. 3 Recovery curve for electricity generation

2.3 无缓冲液对产电的影响

PBS 缓冲液是由磷酸盐配制而成,里面含有超量的营养元素磷,与废水处理原则相悖;硼砂缓冲液不能很好地调节 pH,出水 COD 上升,这 2 种方法在技术上都存在不足.故笔者考虑不投加缓冲液 MFC 能否正常运行,不投加缓冲液既节省水处理成本,也符合 MFC 除污产能的绿色技术要求.试验测试了不投加缓冲液的3 个周期,不投加缓冲液的阳极电解液电导率为 0.314 mS/cm,进水 pH 为 6.8 ± 0.1,试验结果见图 4.



图4 无缓冲液产电曲线

Fig. 4 No buffer solution for electricity generation curve

从图 4 中可看出不投加缓冲液 3 个周期产电效 率基本一致,说明不投加缓冲液 MFC 处理生活污水 可稳定产电.最大输出电压为 235.1 mV,最大输出

产电功率为 27.64 mW/m², 库仑效率为 2.82%, 出 水 COD 约为 140 mg/L. 与 200 mmol/L的 PBS 缓冲 液相比.不投加缓冲液最大功率下降了 8.76 mW/m²,库仑效率相当,但其电导率仅为 PBS 缓冲 液的1/6:不投加缓冲液阳极电解液的电导率是投 加了硼砂缓冲液的阳极电解液的1/5,功率却还高 于投加硼砂缓冲液.不投加缓冲液导致电解液的电 导率低,进而影响 MFC 输出功率值. 从废水处理角 度考虑,PBS缓冲液与硼砂缓冲液以及不投加缓冲 液 3 种条件,不投加缓冲液是 MFC 处理废水的最佳 运行条件. 但不投加缓冲液使得出水 pH 升高超过 了水处理的要求也同样不可取. 试验测试了单个周 期内阳极电解液 pH 变化情况. 从图 5 可看出,随着 产电过程的进行 pH 从 6.82 上升至 7.43, pH 未超 过废水的排放标准.最大输出电压为231.3 mV. 故 在单周期内 MFC 运行中可不投加缓冲液. 笔者认 为在单个周期内电压逐渐下降主要有两方面的原 因:①可用基质消耗,供产电的有机物基本分解完 毕:②反应中产生的代谢废物不断累积(如 pH 的升 高)抑制了产电细菌的活性,可通过更换基质或采 用连续流形式可解决此问题.



图 5 单个周期内电压、pH 随时间的变化

Fig. 5 Within a single cycle of voltage, pH variation with time

3 讨论

本试验 MFC 的输出功率较其他研究数值低,表 明不添加缓冲液适合 MFC 处理废水技术,但是输出 功率低与实际应用还相去甚远.从试验结果看出, 电池输出功率很低.经分析主要是因为本试验所采 用的接种菌原是产甲烷菌,经过一周简单的驯化直 接用来产电,驯化时间过短,再添加充足基质情况 下,细菌产甲烷与产电2种产能方式存在竞争,基质 中贮存的化学能仅有很少的部分转化为电能.且产 甲烷菌在产气过程中产生了一定的碱度,使得极室 内 pH 不降反升,减小了阳极与阴极 pH 差值,导致 质子驱动力下降,进而使得电池功率输出降低.

作为除污产能的新型的 MFC 反应器被认为是 一项水处理技术的革命.从目前的研究报道看. MFC 在实验室规模应用于处理污、废水的研究已非 常广泛,生活污水处理也已被关注,但研究过程中 不能单方面追求输出较高的功率,在除污产能的过 程中带入二次污染物质或增加运行成本,这与 MFC 除污产能、廉价水处理均不符.本试验通过一系列 试验得出在间歇运行模式下,MFC 运行中不投加缓 冲液且还有较高的输出功率,对 MFC 处理生活污水 的实际应用做了有意义的探讨.本试验所采用的是 模拟生活污水,与实际污水相比,成分还是偏于简 单,实际废水中的氨氮、含硫物质以及重金属等对 MFC 处理生活的污水的影响报道还较少. 由于生活 污水水质复杂,对负电性结构的质子膜污染非常严 重,严重影响污水产电效率,寻找合适的膜材料也是 MFC 处理生活污水的研究方向之一.

4 结论

(1) PBS 缓冲液调节 pH 效果最佳,电导率最大,在3种类型缓冲液中产电功率最高,最大输出功率为36.4 mW/m²,证明本试验反应器与其他试验规律基本一致,运行正常.

(2) 硼砂缓冲液可用于微生物燃料电池产电. 100 mmol/L的硼砂缓冲液产电效率最大,最大输出 功率为 26.2 mW/m². 硼砂缓冲液产电周期时长为 119 h,库仑效率为 6.26%. 硼砂缓冲液使得基质 COD 更多用于产电,提高了电子回收率. 高浓度硼 砂缓冲液对微生物产电活性有抑制作用.

(3)单极室微生物燃料电池处理模拟生活污水,不投加缓冲液的阳极电解液的电导率仅为投加 PBS缓冲液的1/6,硼砂缓冲液的1/5,产电效率低 于投加 PBS缓冲液,却高于投加硼砂缓冲液,出水 pH 符合污水处理排放标准.综合考虑降低运行成 本及除污产能的要求,在间歇运行模式下单周期 MFC 运行可不投加缓冲液.

参考文献:

- Booki M, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38:5809-5814.
- [2] 尤世界. 微生物燃料电池处理有机废水过程中的产电特性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [3] Bradley R R, Ricky R, Brenda L. A miniature microbial fuel cell

operating with an aerobic anode chamber [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165:591-597.

- [4] 曹效鑫,梁鹏,黄霞."三合一"微生物燃料电池的产电特性 研究[J].环境科学学报,2006,26(8):1252-1257.
- [5] 朱宁正.同步废水处理及产能的微生物燃料电池[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2009.
- [6] 李晨.单室微生物燃料电池处理有机废水的研究[D].合肥: 合肥工业大学,2009.
- [7] Min B, Cheng S, Logan B E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells [J]. Water Research, 2005, 39:942-952.
- [8] 冯玉杰,王鑫,李贺,等.乙酸钠为基质的微生物燃料电池产电过程[J].哈尔滨工业大学学报,2007,39(12):1890-1894.
- [9] Jadhav G S, Ghangrekar M M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration [J]. Bioresource Technology, 2009, 100:717-723.
- [10] 骆海萍,刘广立,张仁铎,等. 2 种不同结构的微生物燃料电 池的产电性能比较[J].环境科学,2009,**30**(2):621-624.
- [11] Fan Y Z, Hu H Q, Liu H. Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41:8154-8158.
- [12] You S J, Ren N Q, Zhao Q L, et al. Improving phosphate buffer- free cathode performance of microbial fuel cell based on biological nitrification [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24:3698-3701.
- [13] Joo Y N, Hyun W K, Kyeong H L, et al. Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010,25:1155-1159.
- [14] 崔丽,张贤光,胡筱敏.多功能混合菌剂处理模拟生活污水研究[J].安全与环境学报,2007,7(6):50-53.
- [15] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.211-213.
- [16] Cheng S A, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells [J]. Electrochemistry Communications, 2007,9:492-496.
- [17] Feng Y J, Wang X, Logan B E, et al. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 78:873-880.
- [18] Jadhav G S, Ghangrekar M M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 717-723.
- [19] 梁鹏,王慧勇,黄霞,等.环境因素对接种 Shewanella baltica 的 微生物燃料电池产电能力的影响[J].环境科学,2009,30 (7):2148-2152.
- [20] Gil G C, Chang I S, Kim B H, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell
 [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18:327-334.
- [21] René A R, Hubertusv M H A, Ceesj N B. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40:5206-5211.