

论述与研究

## 小球藻生物阴极 MFC 处理养猪废水及产电性能

杨利伟<sup>1</sup>, 龙朋成<sup>2</sup>, 李德溢<sup>3</sup>, 胡 博<sup>1</sup>, 郭 飞<sup>4</sup>, 赵传靓<sup>1</sup>

(1. 长安大学 建筑工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 3. 中国铁建投资集团有限公司, 北京 100855; 4. 西华大学 建筑与土木工程学院, 四川 成都 610039)

**摘 要:** 针对规模化养猪场废水特点和目前处理技术存在的问题, 构建了小球藻生物阴极微生物燃料电池(MFC), 探索利用 MFC 同步处理养猪场废水及回收电能的可行性。当阳极底物 COD 由 510 mg/L 增加至 4 250 mg/L 时, 电池的最大输出电压由 279.16 mV 提高到 501.16 mV, 最大功率密度从 271.15 mW/m<sup>3</sup> 提高到 907.52 mW/m<sup>3</sup>, 对应的内阻由 795.93 Ω 降至 256.7 Ω; 随着阳极底物 COD 浓度的增加, MFC 阳极中 COD 去除率逐渐提高, 并在 COD 为 4 250 mg/L 时达到最大, 为 98.29%。然而, 电池库仑效率却由 5.97% 降至 2.86%, 且 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TP 的去除率也呈下降趋势。结合产电性能、污染物降解能力以及库仑效率等方面进行分析评价, 在阳极底物 COD 为 950 mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 约为 55 mg/L、TP 约为 10 mg/L 时, MFC 的产电和有机物降解综合性能表现最佳。可见, 小球藻生物阴极 MFC 可降解养猪场废水中的 COD 并利用污染物质产电。

**关键词:** 小球藻生物阴极; 微生物燃料电池; 养猪场废水; 产电性能; 污染物降解

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0001-08

## Electricity Generation Performance and Treatment of Swine Wastewater by *Chlorella* Biocathode Microbial Fuel Cell

YANG Li-wei<sup>1</sup>, LONG Peng-cheng<sup>2</sup>, LI De-yi<sup>3</sup>, HU Bo<sup>1</sup>, GUO Fei<sup>4</sup>, ZHAO Chuan-liang<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 3. China Railway Construction Investment Group Co. Ltd., Beijing 100855, China; 4. College of Architecture and Civil Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** Based on the characteristics of large-scale swine wastewater and the problems existing in current treatment technologies, a *Chlorella* biocathode microbial fuel cell (MFC) was constructed to explore the feasibility of simultaneous treatment of swine wastewater and electric energy recovery. When the COD concentration of the anode substrate increased from 510 mg/L to 4 250 mg/L, the maximum output voltage and power density of MFC increased from 279.16 mV and 271.15 mW/m<sup>3</sup> to 501.16 mV and 907.52 mW/m<sup>3</sup> respectively, and the internal resistance of MFC decreased from 795.93 Ω to 256.7 Ω. With the increasing of COD concentration in anode, the removal efficiency of COD gradually

increased and reached the maximum when the COD was 4 250 mg/L, which was 98.29%. However, the Coulombic efficiency of MFC decreased from 5.97% to 2.86%. The removal efficiency of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and TP also showed a downward trend. Based on comprehensive evaluation of electricity generation performance, pollutant degradation ability and Coulombic efficiency, the *Chlorella* biocathode MFC had the best performance when the initial concentration of COD,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and TP was about 950 mg/L, 55 mg/L and 10 mg/L in anode chamber. These results demonstrate that the *Chlorella* biocathode MFC can degrade COD in swine wastewater and produce electricity by using pollutants.

**Key words:** *Chlorella* biocathode; microbial fuel cell; swine wastewater; electricity generation performance; pollutant degradation

随着我国生猪养殖规模的不断扩大,至2015年我国生猪出栏量已经达到7.08亿头<sup>[1]</sup>。规模化、集约化猪场产生的废水量大,且含有高浓度的COD、N、P、SS等污染物,同时,大量的病原微生物以及寄生虫卵也存在其中。这部分废水如果不经处理就直接排放,将对社会和环境造成严重的危害。

规模化养猪废水处理模式主要有3种:还田、自然处理和生物处理。这些处理模式存在占地大、成本高、处理效率低等问题<sup>[2]</sup>。相比之下,微生物燃料电池(MFC)废水处理技术在去除污染物的同时,还能获得电能,是一种极具吸引力的新型废水处理技术。采用MFC处理生活污水<sup>[3]</sup>、食品废水<sup>[4]</sup>与啤酒废水<sup>[5]</sup>的研究结果表明,其对这些废水均能达到较好的处理效果。在不同类型的MFC中,微藻生物阴极MFC通过将微藻引入阴极,在利用MFC对废水进行处理和回收电能的同时,还能从微藻中收获生物柴油,近年来受到了研究人员的广泛关注。

Wang等<sup>[6]</sup>构建的微生物碳捕获电池(MCCs),将阳极室内有机物质降解过程中所产生的 $\text{CO}_2$ 通入阴极室,由阴极小球藻对其进行吸收利用,实现工艺运行过程中的 $\text{CO}_2$ 减排。Campo等<sup>[7]</sup>在MFC阳极接种活性污泥,对水果加工废水进行降解,阴极接种小球藻,并监测一天内小球藻生物阴极中溶解氧的演变过程,用于优化电池的阴极性能与产电能力。Kakarla等<sup>[8]</sup>在“H”型MFC阳极覆盖铝箔以防止阳极室内藻的生长,在阴极接种栅藻作为阴极生物,考察了阴极在不同溶解氧条件下电池产电与内阻的变化。此外,Wu等<sup>[9]</sup>以链带藻属 sp. A8为MFC阴极接种物,通过改变阴极的光照强度(0~3 500 lx),研究了阴极光强对电池的产电性能与阴极性能的影响。MFC阴极微藻在光照期间,通过光合作用提供氧气,用作阴极电子受体。微藻还是一种生长需求

简单的光合微生物,其可在短时间内生产大量的脂质、蛋白质及碳水化合物<sup>[10]</sup>。微藻通过摄取 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等营养物质进行生长,因而还可净化废水<sup>[11]</sup>。采用微藻生物阴极MFC进行废水处理与回收电能的同时,还可培养微藻,生产生物柴油。

笔者采用小球藻为阴极接种物,厌氧污泥为阳极微生物,构建了小球藻生物阴极MFC。反应器阳极采用间歇式运行,当电池输出电压降至50 mV时视为一个产电周期结束,重新更换阳极进水。在以不同类型的养猪废水为阳极底物时,测试了MFC的产电性能(电压、极化曲线、功率密度曲线)与阳极污染物质(COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP)的去除效果,对MFC的产电性能及污染物质去除机制进行了分析。通过计算,对比了各种条件下电池内阻、开路电压及库仑效率(CE)的变化情况,并结合产电性能、污染物降解能力以及库仑效率,确定了小球藻生物阴极MFC综合性能表现最佳时的阳极底物类型。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 MFC 试验装置

MFC试验装置(见图1)为采用有机玻璃板制成的双室MFC,阴阳极尺寸均为5.0 cm × 5.5 cm × 6.0 cm (165 mL),有效工作容积为150 mL。

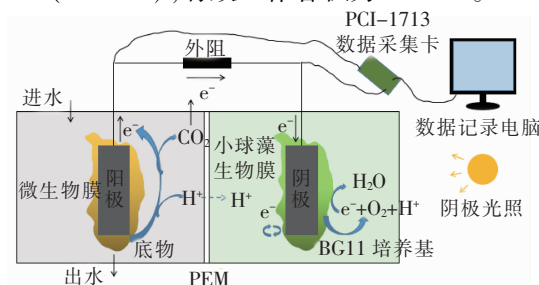


图1 MFC装置示意

Fig.1 Schematic diagram of MFC

阳极室和阴极室采用质子交换膜(PEM)隔开,并用橡胶垫片和不锈钢螺丝密封固定。反应器顶盖设有参比电极、导线等出入口,侧壁上设有取样口,底部设有出水口。阴阳两室电极材料均采用碳毡,碳毡表面积均为  $40.5 \text{ cm}^2$  ( $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ , 双面)。试验温度通过水浴维持在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  [12]。在 MFC 的阴极侧放置生物光照灯,光照强度控制为  $5\ 500 \text{ lx}$  [13-15]。电池输出电压( $U$ )的测定:采用钛丝( $\Phi = 0.3 \text{ mm}$ )分别从阴阳两电极上引出,连接至外电阻箱( $0 \sim 99\ 999 \ \Omega$ )而构成回路(除特别说明外,外电阻值  $R$  均为  $1\ 000 \ \Omega$ )。

MFC 阳极接种的混合菌取自西安市北石桥污水处理厂的厌氧池,取回的新鲜污泥放入  $4^\circ\text{C}$  冰箱

中保存备用。采用小球藻为阴极接种物,藻种购自中科院野生生物物种淡水藻种库。启动阶段,采用 30% 体积比的厌氧污泥接种于 MFC 阳极,底物主要成分:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  为  $1 \text{ g/L}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为  $0.19 \text{ g/L}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  为  $0.041\ 9 \text{ g/L}$ , 微量元素 [16] 为  $1 \text{ mL/L}$ 。通入氮气以保证阳极室内的厌氧环境。同时,阴极室加入  $140 \text{ mL}$  的 BG11 培养基和  $10 \text{ mL}$  小球藻藻种进行接种。电池连续两个周期达到相近的产电性能及污水处理性能时,可认为启动完成。

## 1.2 试验方案

稳定运行阶段, MFC 阳极进水为模拟养猪废水,水质见表 1,采用  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  调节初始  $\text{pH}$  值为  $10$  [17]。试验用药剂均为分析纯。

表 1 阳极进水水质特征

Tab. 1 Influent quality of anode

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

| 项 目    | COD                 |                     | $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ |                   | TP            |                  |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|---------------|------------------|
|        | 范围                  | 均值                  | 范围                         | 均值                | 范围            | 均值               |
| 浓度 I   | 508.21 ~ 513.68     | $510 \pm 3.18$      | 28.94 ~ 32.45              | $30.7 \pm 1.76$   | 4.82 ~ 5.65   | $5.24 \pm 0.42$  |
| 浓度 II  | 935.86 ~ 953.25     | $950 \pm 12.83$     | 53.48 ~ 57.68              | $55.58 \pm 2.10$  | 9.21 ~ 10.84  | $9.85 \pm 0.87$  |
| 浓度 III | 2 030.85 ~ 2 279.26 | $2\ 150 \pm 109.20$ | 121.75 ~ 128.32            | $125.03 \pm 3.29$ | 23.85 ~ 27.02 | $25.44 \pm 1.59$ |
| 浓度 IV  | 4 189.78 ~ 4 264.55 | $4\ 250 \pm 54.42$  | 247.51 ~ 255.38            | $251.45 \pm 3.94$ | 46.25 ~ 53.28 | $49.77 \pm 3.52$ |

试验过程中,根据研究内容依次调整阳极进水 COD 浓度(浓度 I ~ IV),所用废水依次为养猪废水经脱氮处理后的出水 [18]、源分离技术处理后的养猪废水 [19]、猪粪与猪舍冲洗水的混合液 [20]、经 40 目筛网过滤后稀释 1 倍的养猪废水 [21]。当输出电压降至  $50 \text{ mV}$  时,完成 1 个产电周期,重新更换阳极进水。同时,更换 MFC 阴极室内的 BG11 培养基。每种进水浓度条件进行两个或以上的平行对照试验,取其平均值进行研究,以保证试验的可靠性。

## 1.3 数据采集与指标测定

### 1.3.1 数据采集系统

电池输出电压( $U$ )由 PCI-1713 数据采集卡采集每分钟瞬时值与  $10 \text{ min}$  平均值,并储存于电脑中。电流( $I$ )、体积电流密度( $I_V$ )与体积功率密度( $P_V$ )由式(1)~(3)进行计算。

$$I = U/R \quad (1)$$

$$I_V = I/V \quad (2)$$

$$P_V = IU/V \quad (3)$$

式中: $R$  为外接电阻,  $\Omega$ ;  $V$  为阳极室有效容积,  $\text{m}^3$ ;  $I_V$  为体积电流密度,  $\text{A}/\text{m}^3$ ;  $P_V$  为体积功率密度,  $\text{W}/\text{m}^3$ 。计算面积电流密度  $I_A$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) 与面积功率密

度  $P_A$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) 时,将阳极室有效容积  $V$  替换为阳极电极的表面积  $A$  ( $0.004\ 05 \text{ m}^2$ )。

MFC 库仑效率(CE)的计算见公式(4)。

$$\text{CE} = (C_p/C_t) \times 100\% =$$

$$[\int_0^t Idt/Fb(S_t - S_0)V] \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_p$  为实际转化电量;  $C_t$  为理论计算电量;  $t$  为电池运行时间,  $\text{s}$ ;  $F$  为法拉第常数;  $b$  为去除  $1 \text{ g}$  COD 所转移的电子数,  $0.125 \text{ mol/gCOD}$ ;  $S_0$  和  $S_t$  分别为阳极的进水和出水 COD 浓度,  $\text{mg/L}$ 。

极化曲线和功率密度曲线采用稳态放电法测定,即当 MFC 运行稳定后,通过调节外接电阻箱的阻值来调节电路中的电流。每次更换阻值后均先稳定  $10 \text{ min}$ ,再记录电压。每个外电阻至少重复 3 次。

### 1.3.2 指标测定

MFC 进、出水中的 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  和 TP 浓度采用标准方法测定,并根据进出水浓度得到上述 3 个指标的去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MFC 输出电压特性

稳定运行阶段,在不同阳极底物浓度条件下 MFC 输出电压特性如图 2 所示。电池的最大输出

电压由 510 mg/L 时的 279.16 mV 提升到 4 250 mg/L 时的 501.16 mV,提高了近 80%。相应的稳定输出电压从 185 mV 提升到 310 mV,提升了 67.6%。同时,MFC 的产电周期从 69 h 延长至 196 h。当 COD 处于低浓度时,离子强度的贡献较小,主要是由于底物传输的增强作用<sup>[22]</sup>。随着 COD 浓度的增加,离子强度增大,溶液电导率也增大。Hou 等<sup>[23]</sup>采用多芒藻生物阴极 MFC 处理厨余废水厌氧消化液,当阳极底物未进行稀释时,阳极溶液的电导率在 146 h 内由 1.39 S/m 增加到了 1.48 S/m。然而,在其余几组不同阳极底物浓度条件下(对阳极底物稀释 2、3、4、5 倍),当电池运行至 146 h 时,阳极溶液的电导率均降至 1.30 S/m 以下。另一方面,随着 COD 浓度升高,产电菌可利用的有机物(电子供体)增多,也可促进 MFC 产电。因而在高浓度 COD 进水时,电池获得了更高的输出电压。由此可见,阳极底物 COD 浓度对小球藻生物阴极 MFC 的产电性能有较大的影响。

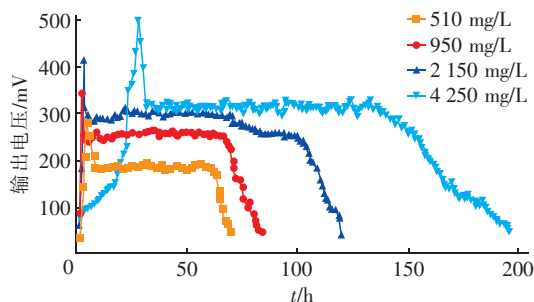


图2 4种阳极底物浓度条件下MFC输出电压特性

Fig.2 Voltage output of MFC under four anode substrate concentrations

阳极底物 COD 为 510、950 与 2 150 mg/L 时,电池的输出电压都能快速达到最大然后趋于稳定。但当 COD 为 4 250 mg/L 时,达到最大输出电压用时较前 3 种进水条件更长。Moon 等<sup>[24]</sup>认为初始进水浓度对 MFC 系统性能的提高有一个饱和值,过高的 COD 负荷会抑制产电微生物的活性,在经发酵细菌等微生物的共同作用将有机物降解到适宜产电细菌的浓度后,系统快速达到最高电压。此外,随着浓度的增加,电压下降的速率变缓,电池运行周期延长。分析其主要原因可能是在高浓度的状态下,微生物能够获得更多的营养物质来维持自身的代谢活动。

## 2.2 4种阳极底物浓度下的功率密度和内阻比较

研究中所采用的功率密度,是根据阳极室内反

应液的有效容积计算得出的体积功率密度。4种阳极底物浓度条件下的极化与功率密度曲线如图3所示。在阳极底物 COD 为 510 mg/L 的条件下,MFC 在电流密度为  $1.55 \text{ A/m}^3$  时功率密度达到了最大,为  $271.15 \text{ mW/m}^3$ ;在 COD 浓度为 950、2 150 与 4 250 mg/L 条件下,MFC 分别在电流密度为 3.19、3.64、4.92  $\text{A/m}^3$  时功率密度达到了最大,即 534.86、693.94、907.52  $\text{mW/m}^3$ ,与进水 COD 为 510 mg/L 时相比,电池最大功率密度分别提高了 97.26%、155.92%、234.69%。功率密度随阳极底物 COD 浓度的变化与电压随阳极底物 COD 浓度的变化趋势相一致。当阳极底物 COD 浓度较低时,MFC 中用于产电的有机物较少,对应的电池功率密度较低。

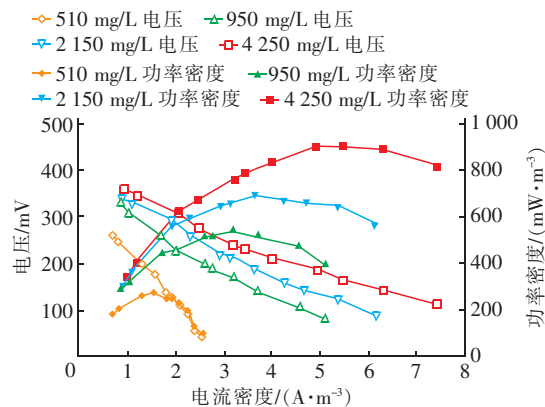


图3 4种阳极底物浓度条件下MFC的极化与功率密度曲线

Fig.3 Polarization and power density curve of MFC under four anode substrate concentrations

一般而言,MFC 最大功率密度出现在外接电阻与电池内阻的阻值相近时。MFC 内阻的高低是影响 MFC 性能的一个关键因素,当前内阻过高就是导致 MFC 性能较低的一个关键原因。由图3可以看出,在进水 COD 为 510、950、2 150 与 4 250 mg/L 的条件下,MFC 内阻分别为 795.93、387.54、323.69、256.7  $\Omega$ 。随着阳极底物 COD 浓度的增加,MFC 的内阻逐渐减小。这主要是因为 COD 浓度为 510 mg/L 时,微生物氧化有机物转移电子速度慢,电子转移阻力即欧姆电阻大,故内阻较大<sup>[25]</sup>。此外,阳极进水浓度的增加对系统的开路电压影响不大,在  $(365 \pm 15) \text{ mV}$  范围内,分别为 349.85、358.73、374.19、377.79 mV。

## 2.3 污染物去除效果与库仑效率分析

在 4 种阳极底物浓度条件下 COD 去除率分别



为 88.33%、93.44%、96.80% 和 98.29%。可见, MFC 系统可利用微生物从降解污染物的过程中获得电能<sup>[26]</sup>。这比 Hou 等<sup>[23]</sup>的结果要好很多,可能是因其采用的废水为厨余厌氧消化液,污染物成分复杂,故所构建的多芒藻生物阴极 MFC 在阳极底物 COD 为 4 268 mg/L 时, COD 去除率仅为 48.23%。他们在考察不同阳极底物浓度条件下的去除效能时发现,底物浓度越高则 COD 去除速率越快。试验中 COD 的去除速率在 COD 为 4 250 mg/L 时达到了 21.31 mg/(L·h),是 COD 为 510 mg/L 时的 3.26 倍。Hussain 等人<sup>[27]</sup>也指出,当 MFC 进水 COD 由 2 067 mg/L 降至 120 mg/L 时, COD 的去除速率由 5.10 mg/(L·h) 降到了 0.14 mg/(L·h)。试验中,随阳极进水 COD 浓度的增加,阳极出水 COD 浓度略有升高,但均低于 80 mg/L,且波动范围较小。

表 2 归纳了 MFC 对 COD 的去除率及库仑效率。库仑效率是评价 MFC 系统好坏的一个重要指标,其反映了阳极的电子回收效率。同时,实际转化电量与理论转化电量的比值还表征了阳极有机物质的氧化水平<sup>[28]</sup>。电极上微生物转移电子的效率、细胞外电子的转移效率以及阳极微生物的活性等因素极大地影响了这一过程的性能<sup>[29]</sup>。表 2 显示,当进

表 2 4 种阳极进水浓度条件下 MFC 中 COD 的降解效果与库仑效率变化

Tab. 2 Removal efficiency of COD and Coulombic efficiency in MFC under four anode substrate concentrations

| 项 目    | 产电周期/h | 进水 COD/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 出水 COD/(mg·L <sup>-1</sup> ) | COD 去除率/%    | CE/%        |
|--------|--------|------------------------------|------------------------------|--------------|-------------|
| 浓度 I   | 69     | 510 ± 3.18                   | 59.48 ± 3.46                 | 88.33 ± 0.75 | 5.97 ± 0.07 |
| 浓度 II  | 83     | 950 ± 12.83                  | 62.29 ± 2.68                 | 93.44 ± 0.24 | 4.78 ± 0.09 |
| 浓度 III | 120    | 2 150 ± 109.20               | 68.62 ± 1.17                 | 96.80 ± 0.17 | 3.32 ± 0.09 |
| 浓度 IV  | 196    | 4 250 ± 54.42                | 72.54 ± 2.00                 | 98.29 ± 0.06 | 2.86 ± 0.06 |

由表 2 可知,在浓度 I 与浓度 II 阳极进水条件下, COD 的降解速率分别为 6.53 和 10.70 mg/(L·h), 浓度 II 条件下的 COD 降解速率与去除率都较浓度 I 的高。虽浓度 II 相较于浓度 I 进水条件下电池的库仑效率降低了 19.93%, 但均高于浓度 III 与浓度 IV 条件下的电池库仑效率。且由前述对电池产电性能的分析可知,浓度 I 与浓度 II 进水条件下所对应的 MFC 最大功率密度及电池内阻分别为 271.15、534.86 mW/m<sup>3</sup> 与 795.93、387.54 Ω, 可见浓度 II 进水条件下的产电性能优于浓度 I。因此,从库仑效率、COD 降解效果及产电性能等方面考虑,在浓度 II (COD = 950 mg/L) 进水条件下电池的产电和有机物降解综合性能最佳。

在 4 种阳极进水浓度条件下 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 的去除

水 COD 浓度升高时, MFC 的库仑效率并未增大。一些观点认为, MFC 库仑效率与阳极基质浓度的关系受阴极氧气进入阳极室的影响<sup>[25]</sup>。MFC 在高浓度进水条件下, 阳极需更长的时间去充分降解基质。随着时间的增长, 阴极室内的氧气通过质子膜更多地进入了阳极, 使阳极发生了基质的有氧降解, 造成库仑效率的降低。这可能也是在高浓度进水条件下有更高 COD 去除率的原因。Min 等<sup>[30]</sup>采用硫还原泥土杆菌与柠檬酸铁分别接种于“H”型 MFC 阴阳极室中, 电池初始产电功率很低(约为 0.1 mW/m<sup>2</sup>), 进行了两次平行试验后, 电压仍未升高。但是, 当在阳极加入半胱氨酸(0.5 g/L)对阳极溶解氧进行去除后, 功率密度上升至 7.8 mW/m<sup>2</sup>。这表明, 阴极氧气通过质子膜进入阳极后极大地抑制了电池的产电。本试验中, 阳极进水 COD 由 510 mg/L 增加到 4 250 mg/L 时, MFC 的产电周期从 69 h 延长至 196 h, 增长了 1.84 倍。在这更长的产电周期内, 阴极小球藻通过光合作用所产生的 O<sub>2</sub> 通过质子膜进入了 MFC 阳极, 造成高浓度进水条件下的库仑效率较低。同时, 非产电菌也进行有机物降解, 即非产电过程也可降低 MFC 库仑效率, 如硫酸盐的降解、异养反硝化以及产甲烷反应等。

率分别为 96.07%、93.58%、88.65% 和 82.56%。这优于 Jia 等<sup>[31]</sup>利用 MFC 降解食品废水的去除率(16.1%)。当进水 COD 由 510 mg/L 升至 4 250 mg/L 时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 的去除速率由 0.42 mg/(L·h) 升至 1.06 mg/(L·h)。Kim 等<sup>[32]</sup>曾对 MFC 中氨的降解机制进行了研究, 他们指出在有质子膜的双室 MFC 中, 阳极室内的氨可通过质子膜扩散至阴极( $k_A = 6.2 \times 10^{-5}$  cm/s), 从而得到去除。此外, 由于受阴极氧进入 MFC 阳极的影响, 阳极室内很可能通过硝化作用对氨进行了转化。近年来一些报道也指出, MFC 中氨的去除主要是通过硝化与反硝化作用<sup>[33-35]</sup>。本试验过程中无刺激性气味产生且在出水中几乎检测不到硝态氮, 而氨通过挥发作用损耗的可能性很低, 故推测阳极室内的氨氮一部分向电

池阴极扩散,经阴极小球藻的吸收利用而得到了去除;另一部分,由于阴极氧气通过质子膜进入了阳极室,使阳极内微生物通过硝化与反硝化作用对氨氮进行了高效的降解。

在4种阳极底物浓度条件下,MFC出水中的TP浓度随着进水TP浓度的升高而升高,去除率则逐渐降低,分别为53.09%、45.29%、36.81%和26.16%。吴义诚等<sup>[20]</sup>以栅藻作为MFC阴极,阳极中TP的去除率仅为16.1%。但将阳极出水通入阴极,经阴极栅藻对磷的再次吸收利用后,系统的TP去除率达到了81.7%。本试验的阳极室处于较严格的厌氧环境,所以阳极室中微生物发生好氧吸磷的几率很低。在这样的运行环境下,MFC阳极室内微生物对磷的去除主要靠自身生长所摄取的小部分。但考虑阴极氧进入阳极室,部分微生物也可进行好氧吸磷。当底部出水口出水时,反应器内的部分磷随着悬浮微生物、沉底微生物以及阳极上脱落的微生物膜的排出而得到去除,使得磷的去除效率得到了提高。此外,在电池优化方面,可考虑将阳极出水通入阴极,通过阴极小球藻对磷的吸收利用进一步降低出水中的磷浓度。但阳极出水进入阴极后对小球藻的生长、电池的产电性能以及阳极污染物降解效果的影响需要进一步的研究。

### 3 结论

① 小球藻生物阴极MFC,在温度为30℃、光照强度为5 500 lx、阳极进水初始pH值=10及外接电阻为1 000 Ω的条件下运行,当阳极底物COD从510 mg/L增加至4 250 mg/L时,MFC的最大输出电压由279.16 mV提升到了501.16 mV,最大功率密度从271.15 mW/m<sup>3</sup>提高到907.52 mW/m<sup>3</sup>,对应电池内阻由795.93 Ω降至256.7 Ω。可见,提升阳极进水COD浓度可提高电池的产电性能。

② 在阳极底物COD为4 250 mg/L条件下,COD的去除率达到最大,为98.29%。然而,随着COD浓度的增加,电池库仑效率却由5.97%降至2.86%。MFC阳极中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除率均高于80%,但对TP的去除效果不理想,因而对磷的去除还需进一步的探索。

③ 结合产电性能、污染物降解能力和库仑效率等方面进行评价,小球藻生物阴极MFC在阳极底物COD约为950 mg/L条件下运行时,MFC的产电和有机物降解综合性能表现最佳。可见,小球藻生

物阴极微生物燃料电池同步处理养猪场废水及回收电能具有可行性。

### 参考文献:

- [1] 于洪康,吴建寨,王亚辉,等. 我国生猪养殖产业现状、模式与区域布局分析[J]. 中国猪业,2018,13(1):23-26.  
Yu Hongkang, Wu Jianzhai, Wang Yahui, et al. Analysis of current status, model and regional layout of pig breeding industry in China[J]. China Pig Industry, 2018, 13(1): 23-26 (in Chinese).
- [2] 宋承谋,蔡映红,吴正杰,等. 规模化养猪废水处理问题及对策[J]. 中国猪业,2016,11(2):66-68.  
Song Chengmou, Cai Yinghong, Wu Zhengjie, et al. Problems and countermeasures of large-scale swine wastewater treatment[J]. China Pig Industry, 2016, 11(2): 66-68 (in Chinese).
- [3] Cheng S, Logan B E. Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(6): 4468-4473.
- [4] Patil S A, Surakasi V P, Koul S, et al. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber[J]. Bioresour Technol, 2009, 100(21): 5132-5139.
- [5] Oh S E, Logan B E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies[J]. Water Res, 2005, 39(19): 4673-4682.
- [6] Wang X, Feng Y, Liu J, et al. Sequestration of CO<sub>2</sub> discharged from anode by algal cathode in microbial carbon capture cells (MCCs)[J]. Biosens Bioelectron, 2010, 25(12): 2639-2643.
- [7] Campo A G D, Cañizares P, Rodrigo M A, et al. Microbial fuel cell with an algae-assisted cathode: A preliminary assessment[J]. Journal of Power Sources, 2013, 242(35): 638-645.
- [8] Kakarla R, Min B. Photoautotrophic microalgae *Scenedesmus obliquus* attached on a cathode as oxygen producers for microbial fuel cell (MFC) operation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(19): 10275-10283.
- [9] Wu Y C, Wang Z J, Zheng Y, et al. Light intensity affects the performance of photo microbial fuel cells with *Desmodesmus* sp. A8 as cathodic microorganism[J]. Applied Energy, 2014, 116: 86-90.
- [10] Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae—A review

- of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(2): 557–577.
- [11] Jia Z. Modeling on Economic Feasibility Analysis of Biodiesel Production from Microalgae in China [D]. Singapore: National University of Singapore, 2014.
- [12] 佟海龙. 光合藻类微生物燃料电池产电特性及处理苯胺废水研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2016.  
Tong Hailong. Study on Electricity Production Characteristics and the Treatment of Aniline Wastewater by Photosynthetic Algae Microbial Fuel Cells [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016 (in Chinese).
- [13] 徐慧, 纪道斌, 崔玉洁, 等. 不同光照强度对小球藻生长的影响[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(5): 1027–1034.  
Xu Hui, Ji Daobin, Cui Yujie, *et al.* Effects of different light intensity on the growth of *Chlorella* [J]. *Bulletin of Microbiology*, 2016, 43(5): 1027–1034 (in Chinese).
- [14] 刘承鸿, 游志敏, 佟海龙, 等. 两种电子供体对光合藻类微生物燃料电池产电性能及小球藻生长的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 5109–5112.  
Liu Chenghong, You Zhimin, Tong Hailong, *et al.* Effects of two electron donors on the electricity production performance and *Chlorella* growth of photosynthetic algae microbial fuel cells [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(10): 5109–5112 (in Chinese).
- [15] 邬容伟. 固定化小球藻微生物燃料电池处理猪场废水研究[D]. 南昌:南昌大学, 2016.  
Wu Rongwei. Study on the Treatment of Swine Wastewater by *Chlorella* Immobilized Microbial Fuel Cell [D]. Nanchang: Nanchang University, 2016 (in Chinese).
- [16] Oh S, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(18): 4900–4908.
- [17] 郑宇, 李天宏, 周顺桂, 等. pH 值对猪粪废水微生物燃料电池产电性能的影响[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2010, 18(s1): 1–9.  
Zheng Yu, Li Tianhong, Zhou Shungui, *et al.* Effect of pH on the electricity production performance of microbial fuel cells treating swine wastewater [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2010, 18(s1): 1–9 (in Chinese).
- [18] Ding W, Cheng S, Yu L, *et al.* Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 567–573.
- [19] 杨利伟. 分散式养猪废水处理技术工艺研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2011.  
Yang Liwei. Research on Treatment Technology of Dispersed Swine Wastewater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011 (in Chinese).
- [20] 吴义诚, 王泽杰, 刘利丹, 等. 利用光微生物燃料电池实现养猪废水资源化利用研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(2): 456–460.  
Wu Yicheng, Wang Zejie, Liu Lidan, *et al.* Study on resource utilization of swine wastewater by using light microbial fuel cells [J]. *Journal of Environmental Science*, 2015, 35(2): 456–460 (in Chinese).
- [21] 金涛. 微生物燃料电池阴阳极修饰耦合作用及其处理畜禽废水产电特性研究[D]. 天津:南开大学, 2012.  
Jin Tao. Coupling Effect of Anode and Cathode Modification of Microbial Fuel Cell and Its Electricity Production Performance of Livestock and Poultry Wastewater [D]. Tianjin: Nankai University, 2012 (in Chinese).
- [22] 张亮. 基于质子传输强化的微生物燃料电池传输特性及性能强化[D]. 重庆:重庆大学, 2014.  
Zhang Liang. Transmission Characteristics and Performance Enhancement of Microbial Fuel Cells Based on Proton Transfer Enhancement [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014 (in Chinese).
- [23] Hou Q, Cheng J, Nie C, *et al.* Features of *Golenkinia* sp. and microbial fuel cells used for the treatment of anaerobically digested effluent from kitchen waste at different dilutions [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 240: 130–136.
- [24] Moon H, Chang I S, Kim B H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(4): 621–627.
- [25] 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.  
Ye Yejie, Song Tianshun, Xu Yuan, *et al.* Influencing factors of microbial fuel cell power generation [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 526–530 (in Chinese).
- [26] Aboutalebi H, Sathasivan A, Krishna K C B, *et al.* Expediting COD removal in microbial electrolysis cells by increasing biomass concentration [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(4): 3981–3984.



- [27] Hussain A, Manuel M, Tartakovsky B. A comparison of simultaneous organic carbon and nitrogen removal in microbial fuel cells and microbial electrolysis cells[J]. J Environ Manage, 2016, 173: 23 – 33.
- [28] Fan Y, Hu H, Liu H. Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171 (2) : 348 – 354.
- [29] Saratale R G, Saratale G D, Pugazhendhi A, *et al.* Microbiome involved in microbial electrochemical systems (MESs) : A review [J]. Chemosphere, 2017, 177: 176 – 188.
- [30] Min B, Cheng S, Logan B E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells [J]. Water Res, 2005, 39 (9) : 1675 – 1686.
- [31] Jia J, Tang Y, Liu B, *et al.* Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells [J]. Bioresour Technol, 2013, 144 (5) : 94 – 99.
- [32] Kim J R, Zuo Y, Regan J M, *et al.* Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater [J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 99 (5) : 1120 – 1127.
- [33] Zhang X, He W, Ren L, *et al.* COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells [J]. Bioresour Technol, 2015, 176: 23 – 31.
- [34] Zhang G, Zhang H, Ma Y, *et al.* Membrane filtration biocathode microbial fuel cell for nitrogen removal and electricity generation [J]. Enzyme & Microbial Technology, 2014, 60: 56 – 63.
- [35] Li Y, Williams I, Xu Z H, *et al.* Energy-positive nitrogen removal using the integrated short-cut nitrification and autotrophic denitrification microbial fuel cells (MFCs) [J]. Applied Energy, 2016, 163: 352 – 360.



作者简介: 杨利伟 (1971 – ), 男, 吉林辽源人, 博士, 硕导, 主要从事水污染控制及雨水管理研究。

E-mail: 408802216@qq.com

收稿日期: 2019-01-14

