

# SA-PQ-11/CF 阳极提高 MFC 废水处理效果与发电性能

樊立萍<sup>1</sup>, 温越霄<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学 工业环境-资源协同控制与优化技术辽宁省高校重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 为提高微生物燃料电池 (MFC) 的废水处理效果和发电性能, 制备了一种海藻酸钠 (SA)-聚季铵盐-11 (PQ-11)/碳毡 (CF) 阳极 (SA-PQ-11/CF), 分别以制药废水和糖蜜废水为阳极液, 以 CF 为阴极, 构建了 MFC 系统, 采用 SEM 对阳极表面形貌进行了表征, 通过循环伏安 (CV) 特性和电化学阻抗 (EIS) 特性、化学需氧量 (COD) 去除率对其性能进行了考察。结果表明, SA-PQ-11/CF 阳极具有较大的比表面积, MFC 的溶液电阻和电荷转移电阻得到明显降低。阳极液为制药废水时, 采用 SA-PQ-11/CF 阳极的 MFC 的稳态输出电压和 COD 去除率分别约为 0.22 V 和 62%, 较常规 CF 阳极的 MFC 分别提高了 100% 和 130%; 阳极液为糖蜜废水时, 采用 SA-PQ-11/CF 阳极的 MFC 的稳态输出电压和 COD 去除率分别为 0.15 V 和 43%, 分别较采用常规 CF 阳极的 MFC 提高了 275% 和 95%。

**关键词:** 微生物燃料电池; 废水处理; 阳极改性; 海藻酸钠; 聚季铵盐-11; 发电性能

中图分类号: TM911.45; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1101-07

## SA-PQ-11/CF anodes for improvement on MFC wastewater treatment efficiency and power generation performance

FAN Liping<sup>1</sup>, WEN Yuexiao<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Collaborative Control and Optimization Technology of Industrial Environment and Resource of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. College of Environment and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

**Abstract:** In order to improve the wastewater treatment efficiency and power generation performance of microbial fuel cell (MFC), a sodium alginate (SA)-polyquaternium 11 (PQ-11)/carbon felt (CF) anode (SA-PQ-11/CF) was prepared, and a MFC system was constructed using pharmaceutical wastewater and molasses wastewater as anolytes and CF as cathode, respectively. The anode was characterized by SEM for surface morphology analysis, and its performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chemical oxygen demand (COD) calculation. The results showed that the SA-PQ-11/CF anode exhibited a large specific surface area, the solution resistance and charge transfer resistance of MFC significantly reduced. With the anolyte as pharmaceutical wastewater, the steady-state output voltage and the COD removal rate of MFC using SA-PQ-11/CF anode were about 0.22 V and 62%, respectively, 100% and 130% higher than those using CF anode. When molasses wastewater was used as anolyte, the steady-state voltage and COD of MFC using SA-PQ-11/CF anode were 0.15 V and 43%, respectively, which were 275% and 95% higher than those using CF anode.

**Key words:** microbial fuel cells; wastewater treatment; anode modification; sodium alginate; polyquaternium 11; power generation performance

收稿日期: 2023-05-08; 定用日期: 2023-07-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230375

基金项目: 辽宁省高校重点研发项目 (LJKZZ20220057); 辽宁省校际合作重点研发项目 (辽教发[2020]28号)

作者简介: 樊立萍 (1965—), 女, 教授, E-mail: flpsd@163.com。

工业废水存在污染物浓度高、色度大、降解难、毒性大等问题,采用常规废水处理技术难以达到满意的处理效果<sup>[1-2]</sup>。微生物燃料电池(MFC)利用微生物代谢作用降解废水有机物,在净化废水的同时产生电能,可以帮助解决环境污染与能源危机两大问题<sup>[3-4]</sup>,在废水处理、生物发电等方面极具应用潜力<sup>[5-7]</sup>。然而,MFC仍存在成本高、稳定性差、水处理和产电效率有限等缺陷,实现商业化推广前仍需做进一步的改进<sup>[8]</sup>。

影响MFC性能的主要参数包括电极、温度、交换膜、基质、外部电阻等<sup>[9]</sup>。阳极是MFC中电活性微生物生长繁殖和细胞外电子转移的主要载体<sup>[10]</sup>,其物理、化学性质及表面特性直接影响MFC性能<sup>[11-12]</sup>。阳极的生物相容性、比表面积和孔隙度对支持微生物的附着和定植至关重要<sup>[13]</sup>;此外,阳极材料的质量与成本也是限制MFC大规模应用的重要因素<sup>[14]</sup>。因此,通过阳极修饰提高MFC的整体性能已成为一种常见且最有效的方法。由于成本低、生物相容性良好,碳毡已成为MFC中应用最广泛的阳极材料<sup>[15]</sup>。但碳毡表面形成的生物膜密度较低,导致电极的电子摄取速率和胞外电子转移效率较低<sup>[16-18]</sup>,进而影响MFC的产电率。因此,对碳毡电极进行改性,改变其表面粗糙度、亲水性及生物亲和性,可以加快其表面生物膜的形成,提高电极表面生物膜的密度,进而提高MFC性能<sup>[19]</sup>。

本文拟采用海藻酸钠 $[(C_6H_7O_8Na)_n, SA]$ 水凝胶与聚季铵盐-11 $(C_{42}H_{72}N_6O_9X_2, PQ-11)$ 相结合,以碳毡为基底制备改性阳极。PQ-11溶液中含有大量阳离子,可以形成带正电的囊泡<sup>[20]</sup>,促进电化学活性生物膜的形成<sup>[21]</sup>。SA水溶液具有良好的电导率,且可作为改性材料黏合剂<sup>[22]</sup>。SA是聚阴离子电解质,而PQ-11是聚阳离子电解质,二者共混可进一步提高电极的比容量及循环稳定性。考虑到抗生素废水和糖蜜废水环境污染的严重性和处理需求的迫切性,本文将分别以这两种工业废水为阳极液,以期得到更适合MFC的阳极液和更适合抗生素废水和糖蜜废水的处理工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙酮、 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、 $NH_4Cl$ 、 $KCl$ 、 $NaHCO_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $NaCl$ 、葡萄糖 $(C_6H_{12}O_6)$ , AR,天津市大茂化学试剂厂;双氧水(质量分数为30%)、硫酸(质量分数为98%),AR,天津市永大化学试剂公司;微量元素溶液SL-6

(主要包含 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $H_3BO_3$ 等化合物),山东拓普生物工程有限公司;阿莫西林,广州白云山制药股份有限公司;红糖,沈阳永生堂贸易有限公司;全氟磺酸膜(Nafion117),美国DuPont公司;碳毡 $(5\text{ cm} \times 5\text{ cm}, WOS1002)$ ,碳能科技股份有限公司。

JSM-6360LV扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;CHI660E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;LH-NP2快速COD测试仪,杭州陆恒生物有限公司;MPS-010602数据采集卡,北京莫菲斯电子技术有限公司;ZX75电阻箱,上海精密仪器仪表有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 系统配置

MFC实验系统配置如图1所示。

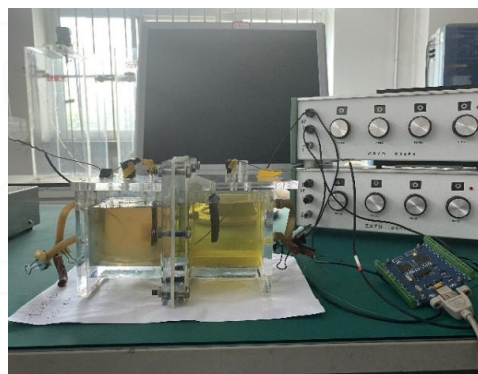


图1 MFC实验系统

Fig. 1 Experimental system of MFC

双室MFC反应器由有机玻璃制成,阳极室和阴极室分别带有加液口、放液口及电极插孔,中间由质子交换膜隔开。阳极室与阴极室均为棱长约为8 cm的正方体容器,内径约7 cm,有效容积约为400 mL。实验装置流程示意图如图2所示。

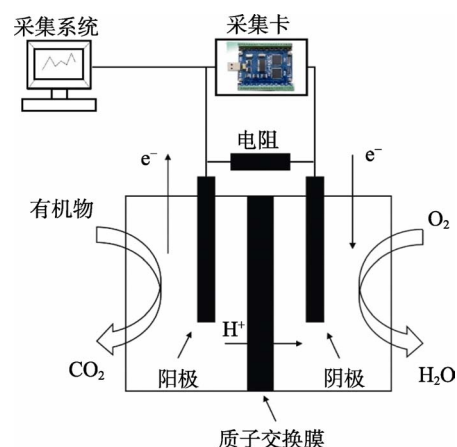


图2 MFC实验装置流程示意图

Fig. 2 Flow chart of MFC experimental device

实验中, 阳极室封闭保持厌氧状态, 阴极室曝气处于好氧状态。阴极为常规碳毡, 阳极为待测电极, 通过导线与外部负载连接, 形成完整的闭合电路。厌氧条件下, 附着在电极表面的微生物以自身为催化剂<sup>[23]</sup>, 将底物中具有还原性的有机物通过代谢方式分解并产生电子和质子; 电子经由外电路抵达阴极而形成电流; 质子通过分隔阳极室和阴极室的质子交换膜抵达阴极, 与电子和氧气发生氧化还原反应生成水, 最终实现电荷的转移。MFC 的输出电压通过与外接负载并联的数据采集卡进行采集, 并通过 USB 接口传输到电脑进行显示、存储和处理。负载电阻通过可变电阻箱进行设定与调节。

### 1.2.2 阳极液配制

阳极液分别为制药废水和糖蜜废水。制药废水是由 0.250 g 阿莫西林、3.000 g  $C_6H_{12}O_6$ 、6.856 g  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、6.338 g  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 、0.310 g  $NH_4Cl$ 、0.200 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、3.130 g  $NaHCO_3$ 、0.015 g  $CaCl_2$ 、0.010 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  和 0.130 g  $KCl$  混合并用去离子水定容至 1000 mL 后配制而成。糖蜜废水是由 3.000 g 红糖、6.856 g  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、6.338 g  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 、0.310 g  $NH_4Cl$ 、0.200 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、3.130 g  $NaHCO_3$ 、0.015 g  $CaCl_2$ 、0.010 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、0.130 g  $KCl$  混合并用去离子水定容至 1000 mL 后配制而成。

### 1.2.3 阴极液配制

阴极液是  $NaCl$  和  $K_3[Fe(CN)_6]$  的混合液。首先, 取 20.540 g  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  和 2.690 g  $KH_2PO_4$  加入到蒸馏水中溶解, 用蒸馏水定容于 1000 mL 容量瓶中, 配制磷酸盐缓冲溶液 (PBS); 接着, 将 32.900 g (0.1 mol)  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶解在 500 mL 上述 PBS 中, 配制浓度为 0.2 mol/L 的  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶液; 然后, 将 11.700 g (0.2 mol)  $NaCl$  溶解在 500 mL 去离子水中, 得到浓度为 0.4 mol/L 的  $NaCl$  溶液; 最后, 将两种溶液混合, 作为阴极液备用。

### 1.2.4 微生物培养

在 MFC 中, 产电微生物直接将细胞外电子转移到电子受体, 对基质污染物的降解及生物电的产生起着至关重要的作用<sup>[24]</sup>。不同微生物种群的生长特性、代谢特性存在很大差异, 相应会引起 MFC 的污染物降解能力和生物发电能力的不同<sup>[25]</sup>。土壤中含有大量产电微生物<sup>[26-27]</sup>, 如地杆菌、希瓦氏菌等。因此, MFC 反应过程所需的微生物源通过土壤培养获得。采集校园花坛内土壤, 将 100 mL 质量浓度为 3 g/L 的糖蜜废水与 20 mL 质量浓度为 5 g/L 的活性污泥分散液添加到培养瓶; 将 100 mL 质量浓度为 0.25 g/L 的阿莫西林废水与 20 mL 质量浓度为 5 g/L 的活性污泥分散液添加到另一培养瓶。在两个培养

瓶中分别加入 3 mL 微量元素溶液 SL-6, 用以补充微生物生长所需的锌、锰、钴等微量元素; 然后将培养瓶放入生化培养箱中, 在 35 °C 下驯化约 3~5 d, 培养瓶液面出现大量悬浮物时, 微生物菌种即培养成功。取培养瓶中污泥混合液 10 mL 添加至 MFC 阳极室, 为阳极液降解提供混合菌种微生物菌群。

### 1.2.5 电极制备

对碳毡进行预处理<sup>[28]</sup>, 得到常规碳毡电极 (CF), 作为电极基底材料 and 对比电极。

将 2.000 g SA 溶于 100 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 得到 SA 水凝胶。将 20 mL PQ-11 溶于 100 mL 去离子水中, 搅拌 1 h, 然后加入等体积 SA 水凝胶, 继续搅拌 1 h, 得到 SA-PQ-11 凝胶溶液 (SA-PQ-11)。将 CF 浸泡在 SA-PQ-11 凝胶溶液中 3 h, 使 CF 与 SA-PQ-11 凝胶溶液充分接触。当电极表面肉眼可见形成了一层致密的胶质层薄膜, 可认为 SA-PQ-11 凝胶电极 (SA-PQ-11/CF) 制备成功。

## 1.3 分析测试方法

MFC 的废水处理效果通过计算其化学需氧量 (COD) 去除率进行分析。采用快速 COD 测试仪分别对 MFC 的进水 COD 和出水 COD 进行测量, 然后计算其不同条件下的 COD 去除率。

电流密度和功率密度根据数据采集卡获得的电压、阳极比表面积和负载电阻, 经式 (1)、(2) 计算获得:

$$I = \frac{U}{AR} \quad (1)$$

$$P = UR \quad (2)$$

式中:  $I$  为电流密度,  $A/m^2$ ;  $P$  为功率密度,  $W/m^2$ ;  $U$  为电压, V;  $A$  为阳极比表面积,  $m^2$ ;  $R$  为负载电阻,  $\Omega$ 。

电极表面形貌由 SEM 进行表征分析, 放大 1000 倍, 观察碳毡表面微生物的生长情况。循环伏安 (CV) 特性和电化学阻抗 (EIS) 特性采用电化学工作站三电极系统测试而得, 其中碳毡基底阳极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。EIS 扫描频率范围为  $1 \sim 1.0 \times 10^5$  Hz, 电势范围为  $-0.7 \sim 0.7$  V, 扫描速率为 0.01 V/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极液和阳极材料对产电性能的影响

图 3 为阳极液分别为制药废水和糖蜜废水的两组 MFC (即  $MFC_1$ 、 $MFC_2$ ) 阳极改性前后的产电电压曲线。图中, 下标 “1” 和 “2” 分别代表  $MFC_1$  和  $MFC_2$ 。

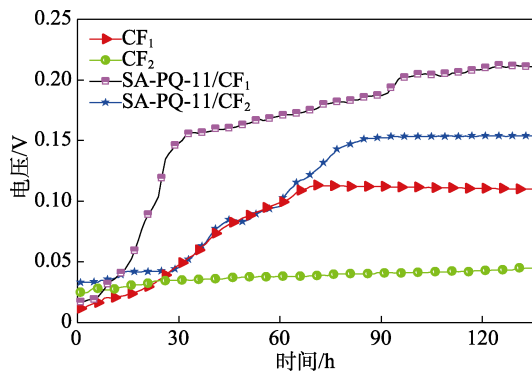


图 3 不同阳极 MFCs 的输出电压曲线

Fig. 3 Output voltage curves of MFCs with different anodes

由图 3 可以看出, 阳极材料和阳极液对 MFC 的产电性能都具有巨大影响。以制药废水为阳极液时, 采用常规碳毡电极 ( $CF_1$ ) 和 SA-PQ-11 改性电极 (SA-PQ-11/ $CF_1$ ) 的 MFC 从开始运行到接近稳态所需的启动过程时间分别约为 70 和 98 h, 稳态电压分别约为 0.11 和 0.22 V, 电极改性后的稳态电压比改性前提高了 100%。以糖蜜废水为阳极液时, 采用常规碳毡电极 ( $CF_2$ ) 和 SA-PQ-11 改性电极 (SA-PQ-11/ $CF_2$ ) 的 MFC 启动过程所需时间分别约为 30 和 80 h, 所达到的稳态电压分别约为 0.04 和 0.15 V, 改性电极后的产电电压较改性前提高了 275%。运行结果证明, SA-PQ-11/CF 改性电极对提高 MFC 产电能力具有明显的效果。阳极材料相同时, 以制药废水为阳极液的 MFC 的产电输出电压明显高于糖蜜废水为阳极液的 MFC, 制药废水的产电能力更强些, 但糖蜜废水作为阳极液的 MFC 在启动速度、稳定性方面具有一定优势。

## 2.2 SEM 分析

不同阳极表面 SEM 图如图 4 所示。

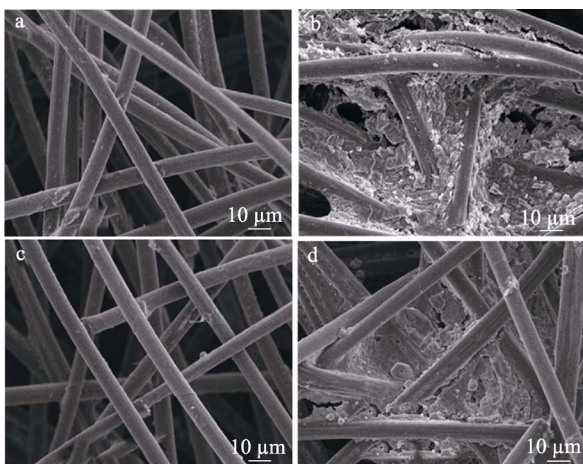
a— $CF_1$ ; b—SA-PQ-11/ $CF_1$ ; c— $CF_2$ ; d—SA-PQ-11/ $CF_2$ 

图 4 不同阳极的表面 SEM 图

Fig. 4 Surface SEM images of different anodes

由图 4a、c 可以看出, 常规碳毡阳极表面碳纤维分布均匀且较为光滑, 表面各区域的粗糙度没有太大差别, 比表面积较小, 因而能够在其表面附着生长的微生物数量也较少。由图 4b、d 可以看出, 经过 SA-PQ-11 水凝胶改性的阳极表面附着了较厚的鳞状物, 一方面增大了表面粗糙度, 使比表面积随之增大, 有利于微生物在其表面的附着与生长; 另一方面, 附着物中含有大量具有良好导电性的 SA 和 PQ-11, 进一步增强了电极的导电能力。

采用 SA-PQ-11 改性阳极时, 以不同废水为进料的 MFC 经过一段时间的微生物降解废水有机物反应过程后, 其阳极表面形貌特征也出现明显差异。阳极液为制药废水时 (图 4b), 改性阳极表面出现大量的鳞片状结构, 表面粗糙度更大, 比表面积增大, 能够增加附着在碳毡表面的微生物种群密度。而阳极液为糖蜜废水时 (图 4d), 阳极表面聚集的鳞片状结构相对较薄, 与阳极液为制药废水时相比, 表面粗糙度明显较弱, 附着微生物种群的能力减弱, 因而导电能力有所降低。这些电极表面形貌变化特征充分说明, SA-PQ-11 改性阳极有效增大了电极的比表面积和微生物附着量, 因而改善了电极的导电性能和 MFC 的产电能力; 制药废水比糖蜜废水更有利于阳极比表面积的增大和微生物及导电粒子的附着, 因而更适合作为 MFC 的阳极液, 这与 MFC 产电电压特性得到的结论一致。

## 2.3 CV 特性分析

测得的不同阳极 MFCs 的 CV 曲线如图 5 所示。

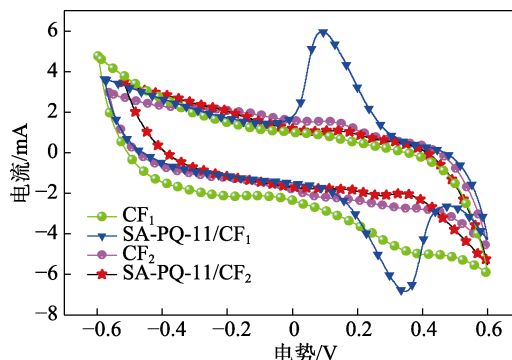


图 5 不同电极 MFCs 的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of MFCs with different electrodes

从图 5 可以看出, 以糖蜜废水为阳极液时, 阳极改性前后 ( $CF_2$  和 SA-PQ-11/ $CF_2$ ) 的 CV 曲线差别不大, 氧化还原峰均不明显, 但峰值电流由 1.07 mA 提高至 1.53 mA。而以制药废水为阳极液时, 阳极改性前后 ( $CF_1$  和 SA-PQ-11/ $CF_1$ ) 的 CV 曲线存在明显的差异: 采用常规 CF 阳极时 ( $CF_1$ ), CV 曲线的氧化还原峰不明显且对称性较差; 采用 SA-PQ-11

改性阳极 (SA-PQ-11/CF<sub>1</sub>) 时, CV 曲线上出现了一对峰值突出且对称性良好的氧化还原峰, 最大峰值电流达到 5.96 mA, 是阳极改性前 (约 0.76 mA) 的 7.84 倍, 且 CV 曲线的积分面积有明显增大。CV 曲线的峰值电流越高, 氧化还原活性越强, 电子转移效果就越好。CV 曲线的积分面积代表电池的放电容量。积分面积越大, 电极和电解质间的相互接触越密切, 电荷储存能力和电荷转移量也越大, 因而电池容量越大<sup>[29-30]</sup>。而 CV 曲线的对称性越好, 说明电极的电化学反应可逆性越好。因此, CV 测试结果充分证明, SA 和 PQ-11 的协同作用可以提高阳极表面的电化活性, 从而促进阳极表面生物膜的快速形成, 进而加快电子转移速率; 制药废水作为阳极液时, 废水在阳极室经微生物代谢被氧化和氧化物在阴极室被还原的氧化还原反应更加强烈, 因而显著提高了 MFC 的发电能力。

### 2.4 EIS 分析

内阻是影响 MFC 电源效率的一个非常重要的因素。MFC 的内阻可以通过 EIS 来测量。分别以制药废水和糖蜜废水为阳极液的两组 MFCs 阳极改性前后的 EIS 奈奎斯特图如图 6 所示, Randles 等效电路如图 7 所示。图 7 中,  $R_s$  为溶液内阻,  $\Omega$ ;  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $\Omega$ ; CPE 为常相位角元件,  $F/cm^2$ ;  $Z_w$  为 Warburg 阻抗<sup>[31]</sup>,  $\Omega$ 。

EIS 奈奎斯特曲线的半圆与水平轴左交点的对应值为  $R_s$ , 而半圆的直径大小为对应  $R_{ct}$ 。从图 6 可以看出, 阳极液为制药废水时, 采用 SA-PQ-11 改性电极和常规碳毡电极 (SA-PQ-11/CF<sub>1</sub> 和 CF<sub>1</sub>) MFCs 的溶液电阻分别为 4.25、5.79  $\Omega$ , 改性阳极使 MFC 的溶液内阻降低了 27%; 其电荷转移电阻分别为 2.21、12.03  $\Omega$ , 改性阳极 MFC 的电荷转移电阻较改性前降低了 82%。阳极液为糖蜜废水时, 采用 SA-PQ-11 改性阳极和常规碳毡阳极 (SA-PQ-11/CF<sub>2</sub> 和 CF<sub>2</sub>) MFCs 的溶液电阻分别为 4.67、5.29  $\Omega$ , 阳极改性能使 MFC 的溶液内阻降低 12%; 电荷转移电阻分别为 3.55、3.91  $\Omega$ , 阳极改性使电荷转移电阻较改性前降低了 9%。溶液内阻越小, 其导电能力越强; 电荷转移电阻越小, 电荷的转移速度越快。

因此, SA-PQ-11 改性阳极显著提高了 MFC 的反应速率和产电效率, 尤其是采用制药废水为阳极液时, 这种阳极制备方法使 MFC 性能改进效果更明显。

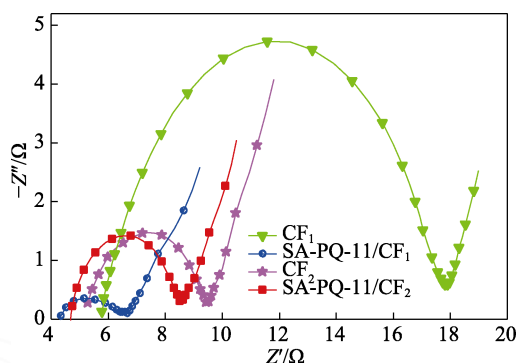


图 6 不同阳极 MFCs 的 EIS 谱图  
Fig. 6 EIS spectra of MFCs with different anodes

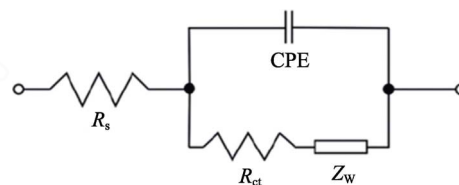


图 7 MFC 等效电路  
Fig. 7 Equivalent circuit of MFC

表 1 为通过 Zview 软件对 EIS 数据进行拟合得到的 MFC 模型参数, 其中, CPE-T 和 CPE-P 分别代表 CPE 的两个参数: 双电层电容和 0~1 之间的弥散指数 ( $P$ )。  $P=1$  时, CPE 为一个纯电容;  $P=0$  时, CPE 为一个纯电阻。CPE 的阻抗可用式(3)表示<sup>[32]</sup>:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (3)$$

式中:  $Z_{CPE}$  为 CPE 的阻抗;  $T$  为电容,  $F$ ;  $\omega$  为角频率,  $rad/s$ ;  $j = \sqrt{-1}$ 。

MFC 模型中  $Z_w$  可按式 (4) 进行计算<sup>[33]</sup>:

$$Z_w = \frac{R}{(j\omega\tau)^\gamma} \quad (4)$$

式中:  $Z_w$  为 Warburg 阻抗,  $\Omega$ ;  $R$  为扩散电阻,  $\Omega$ ;  $\tau$  为扩散时间常数,  $s$ ;  $\gamma$  为 0~1 之间的指数因子;  $R$ 、 $\tau$ 、 $\gamma$  分别对应表 1 中的拟合参数  $Z_w-R$ 、 $Z_w-T$  和  $Z_w-P$ 。

表 1 4 组 MFC 的阻抗拟合值  
Table 1 Impedance fitting values of MFC with different anodes

MFC	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	CPE-T/F	CPE-P	$Z_w-R/\Omega$	$Z_w-T/s$	$Z_w-P$
CF <sub>1</sub>	5.79	12.03	$4.8 \times 10^{-5}$	0.84	0.045	$5.68 \times 10^{-4}$	0.36
SA-PQ-11/CF <sub>1</sub>	4.25	1.17	$3.6 \times 10^{-4}$	0.75	0.035	$1.09 \times 10^{-5}$	0.35
CF <sub>2</sub>	5.29	4.15	$7.3 \times 10^{-5}$	0.79	0.419	$5.31 \times 10^{-3}$	0.34
SA-PQ-11/CF <sub>2</sub>	4.67	3.86	$4.9 \times 10^{-5}$	0.87	1.148	$2.90 \times 10^{-2}$	0.31

由表 1 可知, 4 组 MFCs 中, 采用 SA-PQ-11 改性阳极且以制药废水为阳极液的 MFC (SA-PQ-11/CF<sub>1</sub>) 的各项参数均较小, 因而其内部功率损耗相对较小, 产电输出能力得到较大提高。

## 2.5 极化曲线分析

图 8 为 4 组 MFCs 的极化曲线。极化曲线可以直观反映电池的总电压损耗。极化曲线位置越高, 电池的总电压损耗越小。由图 8 可以看出, 阳极液为糖蜜废水时, 改性前后 (CF<sub>2</sub> 和 SA-PQ-11/CF<sub>2</sub>) 的 MFC 的极化曲线变化不是特别明显, 而且变化趋势不一致, 电流密度较小时, 以 SA-PQ-11/CF<sub>2</sub> 为阳极 MFC 的电压高于以 CF<sub>2</sub> 为阳极 MFC, 即电压损耗减小; 但电流较大时, 以 SA-PQ-11/CF<sub>2</sub> 为阳极 MFC 的极化曲线降至以 CF<sub>2</sub> 为阳极 MFC 的下方, 即电压损耗反而增大。阳极液为制药废水时, 改性阳极的 MFC (SA-PQ-11/CF<sub>1</sub>) 的极化曲线始终明显高于以 CF<sub>1</sub> 为阳极 MFC, 而且是 4 组 MFCs 中最高的, 说明采用 SA-PQ-11/CF 阳极的制药废水 MFC 的电压损耗较改性前明显降低, 产电电压损耗最小, 因而输出电压和发电效率是 4 组中最大的。极化曲线测试结果一方面证明了 SA-PQ-11 阳极改性方法的有效性; 另一方面也说明, 从阳极液选择上, 制药废水比糖蜜废水更具优势。

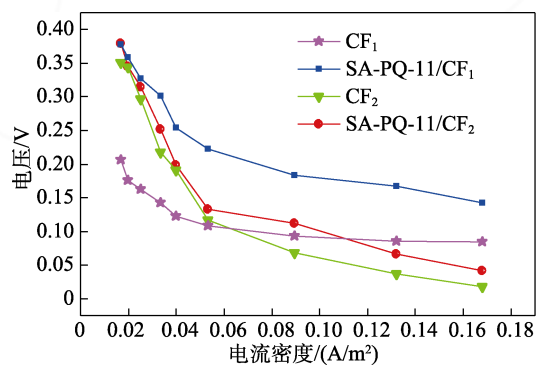


图 8 MFCs 的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of MFCs

## 2.6 COD 去除效果分析

表 2 为实测的 4 组 MFCs 的 COD 指标, 其中, COD<sub>in</sub>、COD<sub>out</sub>、COD<sub>rr</sub> 分别表示 MFC 阳极室的进水 COD、出水 COD 及 COD 去除率。COD 去除率根据式 (5) 计算获得:

$$\text{COD}_{\text{rr}} / \% = \frac{\text{COD}_{\text{in}} - \text{COD}_{\text{out}}}{\text{COD}_{\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

从表 2 可以看出, 阳极改性前, MFC 对制药废水和糖蜜废水的 COD 去除率都较低, 处理效果很不理想, 但阳极改性后的废水处理效果明显得到改善。

表 2 COD 指标对比

Table 2 Comparison of COD indexes

	CF <sub>1</sub>	SA-PQ-11/CF <sub>1</sub>	CF <sub>2</sub>	SA-PQ-11/CF <sub>2</sub>
COD <sub>in</sub> /(mg/L)	8695	8695	8674	8674
COD <sub>out</sub> /(mg/L)	6350	3328	6729	4957
COD <sub>rr</sub> /%	27	62	22	43

当以制药废水为 MFC 的阳极液时, 采用普通碳毡阳极和 SA-PQ-11 改性碳毡阳极 (CF<sub>1</sub> 和 SA-PQ-11/CF<sub>1</sub>) MFCs 的 COD 去除率分别为 27% 和 62%, SA-PQ-11 阳极改性方法使 MFC 对制药废水的 COD 去除率提高了 130%; 当以糖蜜废水作为 MFCs 的阳极液时, 采用常规碳毡阳极和 SA-PQ-11 改性碳毡阳极 (CF<sub>2</sub> 和 SA-PQ-11/CF<sub>2</sub>) MFCs 的 COD 去除率分别为 22% 和 43%, SA-PQ-11 阳极改性使 MFC 对糖蜜废水的 COD 去除率提高了 95%, 说明采用 SA 和 PQ-11 凝胶溶液对阳极进行简单的溶液浸没修饰可以显著改善 MFC 的废水处理效果。

进一步分析表 2 中 COD 去除率可以发现, 采用常规碳毡阳极时, MFC 对制药废水和糖蜜废水的 COD 去除率都较低, 说明常规 MFC 单纯作为废水处理系统是不理想的。SA-PQ-11 改进阳极后, MFC 的废水处理效果得到了显著提高, 但整体 COD 去除率仍不令人满意。这主要是因为影响 MFC 运行性能的因素比较复杂, 而本文主要研究阳极材料及阳极液对 MFC 性能的影响, 因此对阳极和阳极液之外的交换膜、阴极液、微生物等诸多影响其性能的其他材料未做改进。对 MFC 各环节做更全面的改进将进一步提高其污水处理效果。此外, 对比阳极改性后阳极液分别为制药废水和糖蜜废水时的两组 COD 去除率数据还可以看出, SA-PQ-11 改性阳极 MFC 处理制药废水的 COD 去除率较处理糖蜜废水时提高了 44%, 说明制药废水更适合采用 MFC 系统进行废水处理。

## 3 结论

以 SA 水凝胶与 PQ-11 为改性剂, 采用溶液浸泡法制备了 SA-PQ-11 改性碳毡电极 SA-PQ-11/CF, 并用于 MFC 处理制药废水及糖蜜废水, 其对提高 MFC 废水处理效果和产电能力均起到良好的效果。装载 SA-PQ-11 改性阳极的 MFC 制药废水处理系统和糖蜜废水处理系统的输出电压分别比装载常规碳毡阳极时分别提高了 100% 和 275%; COD 去除率分别提高了 130% 和 95%。由于制药废水中有机物含量更高, 因此, 微生物生长所需营养物质更加丰富, 微生物降解有机物的反应速率更快, 因而得到更好

的 COD 去除率和更高的输出电压。

利用 SA 与 PQ-11 的协同作用对碳毡电极进行改进, 电极制备方法简便易行; SA-PQ-11 改性阳极对 MFC 的废水处理效果和产电能力均起到了明显的改进作用, 可作为改善 MFC 性能的一种可行性方案。

#### 参考文献:

- [1] XIONG F Z (熊富忠), WEN D H (温东辉). Advances of highly-efficient technologies and theories for refractory industrial wastewater treatment[J]. Environmental Engineering (环境工程), 2021, 39(11): 1-16.
- [2] ZHANG T (张统), LI Z Y (李志颖), DONG C H (董春宏), *et al.* Current situation of industrial wastewater treatment and countermeasures of pollution control in China[J]. Water & Wastewater Engineering (给水排水), 2020, 46(10): 1-4.
- [3] KONDAVEETI S, GOVINDARAJAN D, MOHANAKRISHNA G, *et al.* Sustainable bioelectrochemical systems for bioenergy generation via waste treatment from petroleum industries[J]. Fuel, 2023, 331: 125632.
- [4] JATOI A S, AKHTER F, MAZARI S A, *et al.* Advanced microbial fuel cell for waste water treatment-A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021 28(5): 5005-5019.
- [5] NAWAZ A, HAQ I, QAISAR K, *et al.* Microbial fuel cells: Insight into simultaneous wastewater treatment and bioelectricity generation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 161(3): 357-373.
- [6] LIU Y F, WANG L, ZHANG X L, *et al.* Treatment of acetone and ammonia-nitrogen wastewater and simultaneous power generation using microbial fuel cell[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 187-193.
- [7] VERMA J, KUMAR J, SINGH N, *et al.* Electricigens and microbial fuel cells for bioremediation and bioenergy production: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(3): 2091-2126.
- [8] MORADIAN J M, FANG Z, YONG Y C. Recent advances on biomass-fueled microbial fuel cell[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2021, 8(1): 1-13.
- [9] ZHENG L S (郑琳珊), ZHANG X L (张秀玲), LI H Y (李惠雨), *et al.* Research progress on microbial fuel cell technology and its influencing factors[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 1-8.
- [10] MA J C, ZHANG J, ZHANG Y Z, *et al.* Progress on anodic modification materials and future development directions in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2023, 556: 232486.
- [11] FAN L P, XI Y B. Effect of  $\beta$ -cyclodextrin/polydopamine composite modified anode on the performance of microbial fuel cell[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2022, 45(5): 855-864.
- [12] FAN L P (樊立萍), BAO W F (鲍万飞). Effects of  $K_2Cr_2O_7$  and  $KClO_3$  modified anode on MFC performance[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2019, 33(3): 758-764.
- [13] KAMALI M, GUO Y T, AMINABHAVI T M, *et al.* Pathway towards the commercialization of sustainable microbial fuel cell-based wastewater treatment technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 173: 113095.
- [14] AAY A, MNMI A, GB B. Modern trend of anodes in microbial fuel cells (MFCs): An overview[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23(9): 101579.
- [15] YAQOOB A A, IBRAHIM M N M. Modern trend of anodes in microbial fuel cells (MFCs): An overview[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23(9): 101579.
- [16] BIAN B, DAI S, CAI X B, *et al.* 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell[J]. Nano Energy, 2018, 44: 174-180.
- [17] CHEN L Y, LI Y Z, YAO J N, *et al.* Fast expansion of graphite into superior three-dimensional anode for microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 86-92.
- [18] FU L, WANG H Q, HUANG Q, *et al.* Modification of carbon felt anode with graphene/ $Fe_2O_3$  composite for enhancing the performance of microbial fuel cell[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2020, 43(3): 373-381.
- [19] JOURDIN L, RAES S M T, BUISMAN C J N, *et al.* Critical biofilm growth throughout unmodified carbon felts allows continuous bioelectrochemical chain elongation from  $CO_2$  up to caproate at high current density[J]. Frontiers in Energy Research, 2018, 6: 7.
- [20] LIU P P, LIANG P, JIANG Y, *et al.* Stimulated electron transfer inside electroactive biofilm by magnetite for increased performance microbial fuel cell[J]. Applied Energy, 2018, 216: 382-388.
- [21] CHEN X P, LI Y F, YUAN X L, *et al.* Surface modification by  $\beta$ -cyclodextrin/polyquaternium-11 composite for enhanced biofilm formation in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2020, 480: 228789.
- [22] LI X Y, FORTUNATO M, CARDINALE A M, *et al.* Electrochemical study on nickel aluminum layered double hydroxides as high-performance electrode material for lithium-ion batteries based on sodium alginate binder[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2022, 26(1): 49-61.
- [23] CAO Y J, MU H, LIU W, *et al.* Electricigens in the anode of microbial fuel cells: Pure cultures versus mixed communities[J]. Microbial Cell Factories, 2019, 18(1): 39.
- [24] KUMAR R, SINGH L, ZULARISAM A W. Exoelectrogens: Recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 56: 1322-1336.
- [25] FAN L P, XUE S. Overview on electricigens for microbial fuel cell[J]. The Open Biotechnology Journal, 2016, 10(1): 398-406.
- [26] GOROVTSOV A V, MINKINA T M, MANDZHIEVA S S, *et al.* The mechanisms of biochar interactions with microorganisms in soil[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2019, 42: 2495-2518.
- [27] POLYAK Y M, SUKCHAREVICH V I. Allelopathic interactions between plants and microorganisms in soil ecosystems[J]. Biology Bulletin Reviews, 2019, 9: 562-574.
- [28] MA Z Y (马志远), NIU Y Y (牛艳艳), ZHAO J (赵娟), *et al.* Effect of anode modification on the performance of microbial fuel cell[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2021, 21(18): 7820-7826.
- [29] KRISHNAVENI P, GANESH V. Electron transfer studies of a conventional redox probe in human sweat and saliva bio-mimicking conditions[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 7663.
- [30] FAN L P (樊立萍), YANG Y Y (杨徐瑛). Effect of PVA/OPD modified membrane on the performance of microbial fuel cell[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 169-176.
- [31] FAN L P, SHI J Y, XI Y B. PVDF-modified Nafion membrane for improved performance of MFC[J]. Membranes, 2020, 10(8): 185.
- [32] SUN D S, FRANKEL G S, BRANTLEY W A, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion characteristics of palladium-silver dental alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2021, 109(11): 1777-1786.
- [33] CSOMÓS B, FODOR D. Identification of the material properties of an 18650 Li-ion battery for improving the electrochemical model used in cell testing[J]. Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 2020, 48(1): 33-41.