

MnFe₂O₄/生物炭复合阳极微生物燃料电池-人工湿地同步净水产电研究

吴倩 张子晗 付佳祺 刘雨婷 刘鸿越 葛媛*

西安市先进光电子材料与能源转换器件重点实验室, 西京学院电子信息学院 西安 710123

DOI: 10.32629/ems.v8i4.19771

[摘要] 为解决传统 MFC-CW 耦合系统阳极材料性能缺陷及净水产电协同性差的问题, 本研究制备 MnFe₂O₄/生物炭复合阳极并构建 FCW-MFC 系统, 以普通生物炭阳极的 CW-MFC 系统为对照, 探究其对模拟废水的同步净水产电性能。结果显示, 该复合阳极依托氧化还原电对与生物炭结构优势, 形成规整连通的多孔网络, 纳米铁锰基颗粒分散均匀, 微生物附着位点更丰富。在 HRT 为 10d、水力负荷 0.05 m³ · m⁻² · d⁻¹ 条件下, FCW-MFC 对 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 的去除效果显著优于对照组, 污染物去除机制更完善; 其最大电压 523mV、最大功率密度 32.3mW · m⁻³, 各项产电指标均更高, 电子传递效率有效提升。本研究明确了复合阳极的协同增效机制, 为该系统在水污染治理与绿色能源回收领域的工程化应用提供了材料与技术支持。

[关键词] MnFe₂O₄/生物炭; 复合阳极; 微生物燃料电池; 人工湿地; 同步净水产电

随着全球工业化与城市化进程的加速, 能源短缺与水污染问题日益凸显, 二者的协同治理已成为可持续发展的核心需求。微生物燃料电池-人工湿地 (MFC-CW) 耦合系统整合了 CW 的生态净化优势与 MFC 的能源回收特性^[1], 通过 MFC 的电子传递强化提升 CW 的污染物降解效率^[2], 同时 CW 为 MFC 提供天然的厌氧-好氧分区环境与丰富的微生物群落, 在生态修复与绿色能源回收领域展现出巨大的技术价值^[3]。

现有耦合系统仍面临电极干扰、稳定性不足、协同机制不明确等问题, 尤其传统阳极材料存在导电性不足、微生物附着能力弱、电子传递效率低等缺陷, 亟需通过阳极材料创新与系统结构优化突破技术瓶颈^[4]。MnFe₂O₄/生物炭能够利用 Mn²⁺/Mn³⁺ 与 Fe²⁺/Fe³⁺ 的氧化还原反应协同促进胞外电子传递, 结合生物炭的高比表面积与微生物兼容性, 是一种良好的阳极材料^[5]。本研究采用 MnFe₂O₄/生物炭作为阳极, 考察微生物燃料电池-人工湿地同步净化水质及产电的性能。

1. 材料与方法

1.1 试验装置设计

本研究设计了两组 CW-MFC 系统, 分别采用普通生物炭和 MnFe₂O₄/生物炭作为阳极, 分别标记为 CW-MFC 和 FCW-MFC, 装置阴极填充普通的活性污泥。试验用反应器均采用有机玻璃制成, 总容积为 20L, 为上流垂直流式人工湿地结构。反应器从底部到顶部依次填充砾石、阳极层、砾石、阴极层, 如图 1 所示。实验进水口设置在反应器底部, 出水口设置在反应器顶部, 实现废水的上流式流动。每个湿地顶部均种植湿地植物芦苇, 利用芦苇的根系吸附、吸收及根际微生物作

用强化污染物去除。阴极和阳极均通过钛线接出, 外部连接 1000 Ω 的固定电阻, 形成闭合的产电回路。

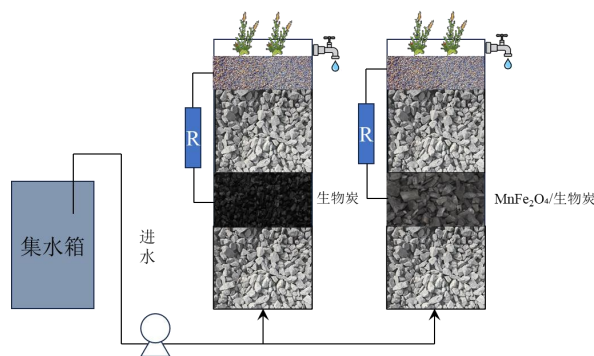


图 1 两组反应器装置

1.2 试验进水水质

两组装置的进水条件完全一致, 采用人工配置的模拟废水, 模拟生活污水的水质特征, 其具体水质指标如表 1 所示, 进水碳氮比控制为 5, 为微生物的代谢繁殖提供适宜的营养条件。

表 1 试验进水水质

化学需氧量 (COD)	总氮 (TN)	氨氮 NH ₄ ⁺ -N	总磷 (TP)	碳氮比
mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	-
250	50	20	3	5

1.3 阳极材料制备

本研究选用湿地植物作为制备生物炭的原材料, 经干燥、粉碎、过筛后, 采用限氧热解法制备普通生物炭; 以 MnCl₂ ·

$4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为磁性改性剂, 将制备的普通生物炭与改性剂按一定比例混合, 通过化学共沉淀法与浸渍-热解法复合制备 MnFe_2O_4 /生物炭复合阳极材料。

1.4 系统运行和数据采集

1.4.1 基质材料表面形貌分析

取制备的普通生物炭和 MnFe_2O_4 /生物炭复合阳极材料, 将材料研磨并过 100 目筛, 采用扫描电镜 (ISM-IT800, JEOL Ltd) 对样品的表面形貌、孔隙结构、颗粒分布等特征进行测定与分析。

1.4.2 反应器运行条件

反应器采用连续上流式进水方式, 设定水力停留时间 (HRT) 为 10 天, 水力负荷为 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。反应器启动后先进行 1 个月的驯化期, 使系统内的微生物群落达到稳定的代谢平衡。

1.4.3 水质指标分析

正式运行期间, 每天上午 9 时于反应器顶部出水口采集水样, 在采集的水样中加入 0.1 mL 浓硝酸防止微生物繁殖, 将采集的水样放置 4°C 冰箱储存, 采用重铬酸盐法 (HJ 828-2017) 测定 COD, 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法 (HJ 636-2012) 测定 TN, 纳氏试剂分光光度法 (HJ 535-2009)

钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89) 测定 TP。

1.4.4 产电性能监测与计算

正负电极间接固定外电阻 ($100\text{--}1000 \ \Omega$), 采用模块化数据采集器连接电脑进行电压数据采集并实时储存在电脑中, 每 10s 记录 1 次, 取 10 分钟平均值。系统的电流密度采用欧姆定律计算, 公式如下:

$$I_A = \frac{U}{R_{ex} \times V}$$

式中, I_A 为电流密度, 单位 mA ; U 为电压, 单位 mV ; R_{ex} 为系统的外部电阻, 单位 Ω , V 为阳极区域有效体积, 单位 m^3 。

功率密度采用下式计算:

$$P_A = \frac{UI}{V_A} = \frac{U^2}{R_{ex} V_A}$$

式中, P_A 为功率密度, $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3. 结果与讨论

3.1 两种阳极材料的表面形貌

原材料及两种阳极材料的扫描电镜 (SEM) 图像如图 1 所示, 其中 (a) 为生物质原材料, (b) 为普通生物炭, (c) 为 MnFe_2O_4 /生物炭复合阳极材料。从微观形貌可以看出, 生物质原材料呈现出不规则的块状团聚结构, 表面粗糙且带有较多褶皱, 颗粒大小分布不均, 存在明显的孔隙和凹凸纹理, 整体结构较为疏松, 这是原材料本身的天然结构特征所致。

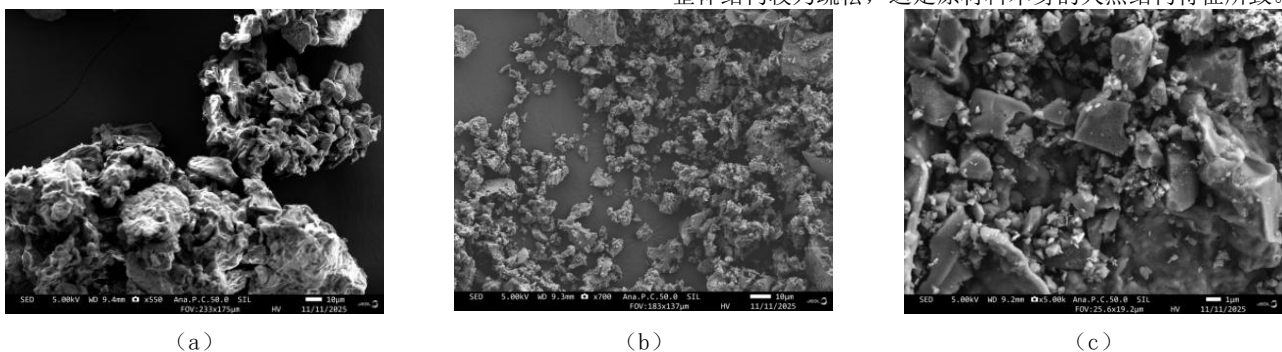


图 1 原材料以及两种阳极材料的形貌结构

(a) 原材料; (b) 生物炭; (c) MnFe_2O_4 /生物炭

经过限氧热解制备的普通生物炭, 其颗粒尺寸较原材料进一步减小, 热解过程中生物质的有机成分分解挥发, 形成了更细密的多孔网络结构, 孔隙数量有所增加, 但孔隙的规整性与连通性一般。而经过 MnFe_2O_4 改性的复合阳极材料 (图 1-c) 则显示出铁锰基颗粒结晶性增强, 在碳基体中呈现出纳米级的分散状态, 其孔隙结构的规整性和连通性更佳, 表面粗糙度显著提高。这种改良的微观结构为微生物的附着与生长提供了更大的比表面积和更丰富的活性位点, 同时有利于电子传递介质的负载, 为后续系统性能的提升奠定了材料基础^[3]。

3.2 两组装置对 COD 的去除效果

在整个 30 天的运行周期内, 两组系统均表现出稳定的 COD 去除能力, 但 FCW-MFC 系统优势明显。如图 3 所示, FCW-MFC 系统的 COD 去除率从约 65% 开始, 快速上升并在第 10 天后趋于稳定, 最终在第 30 天稳定在约 80% 左右。相比之下, CW-MFC 系统的去除率从约 60% 缓慢上升, 在第 30 天稳定在约 70% 左右。从出水浓度看, FCW-MFC 的出水 COD 浓度从初始约 85 mg/L 持续下降, 最终稳定在约 55 mg/L 左右, 而 CW-MFC 仅从约 100 mg/L 缓慢下降至约 75 mg/L 。这一结果证实, MnFe_2O_4 /生物炭复合阳极通过其增强的导电性和催化活

性, 促进了阳极区产电微生物对有机物的氧化分解及电子传递过程, 从而强化了 COD 的去除。

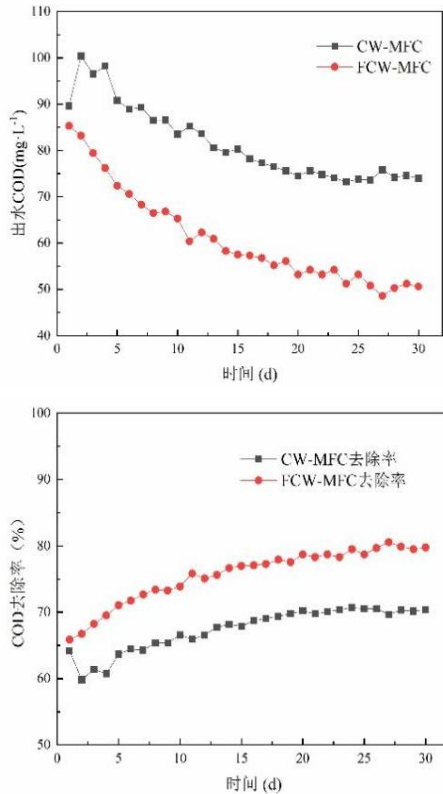


图 3 两组装置 COD 出水浓度及去除率

3.2 两组装置对 TN 的去除效果

对于总氮 (TN) 的去除, FCW-MFC 系统同样展现出更优的性能。从出水浓度曲线来看, FCW-MFC 的出水 TN 浓度始终低于 CW-MFC 系统。在实验初期, FCW-MFC 出水 TN 浓度约为 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 略低于 CW-MFC 的约 $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。运行稳定后, FCW-MFC 的出水 TN 浓度基本维持在 $21\text{--}22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 而 CW-MFC 则稳定在 $22\text{--}25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。另一组数据也显示, FCW-MFC 的出水 TN 浓度可降至约 $9.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显著低于 CW-MFC 的约 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从去除率角度分析, 两组系统的 TN 去除率均随时间上升至 $55\text{--}60\%$ 的区间并趋于稳定。

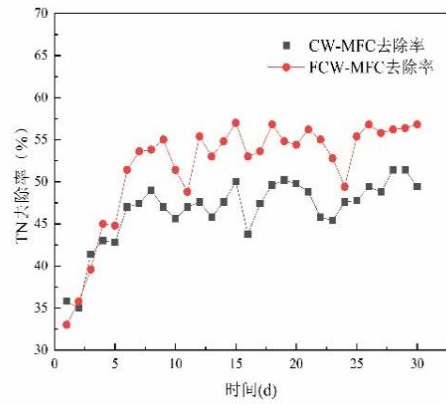
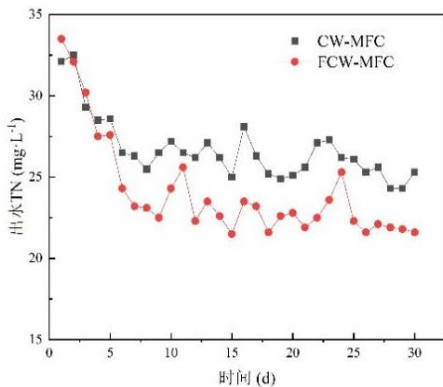


图 4 两组装置 TN 出水浓度及去除率

3.3 两组装置对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果

在氨氮去除方面, FCW-MFC 系统表现出了更强的波动性和更高的峰值去除能力。其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率在初期快速上升后趋于稳定, 后期略有下降, 峰值接近 55% 。而 CW-MFC 系统的去除率整体稳定在 $35\text{--}45\%$ 之间。这表明复合阳极可能通过促进硝化细菌的活性或直接参与氧化还原反应, 加速了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向硝态氮的转化, 进而通过反硝化或阴极还原等途径被系统去除。

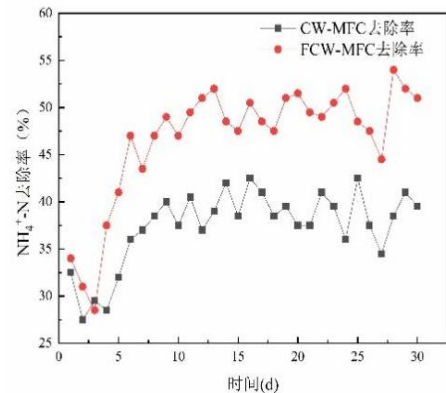
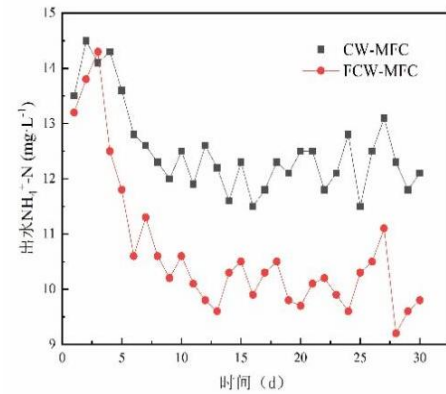


图 5 两组装置 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度及去除率

3.4 两组装置对 TP 的去除效果

对于总磷的去除, FCW-MFC 系统也保持了性能优势。如图 6 所示, FCW-MFC 的 TP 去除率整体在 40% 至 50% 之间波动,

且在多数时间点高于 CW-MFC 系统。从出水浓度看，在大部分时间段内，FCW-MFC 的出水总磷浓度低于 CW-MFC 系统。磷的去除可能主要通过基质的吸附沉淀以及微生物同化作用实现。 $MnFe_2O_4$ 的引入可能增强了材料对磷酸根离子的吸附与固定能力，从而提升了系统的除磷效率。

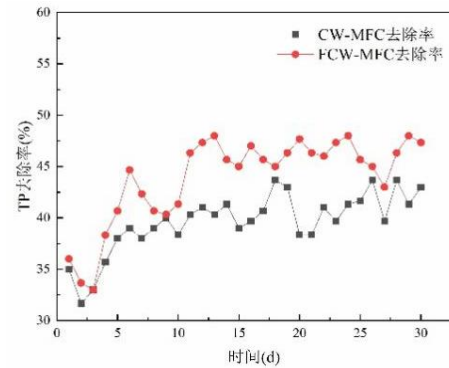
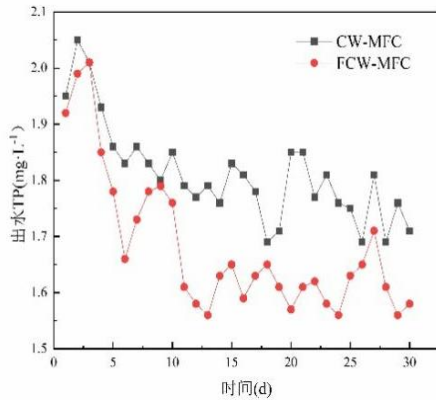


图 6 两组装置 TP 出水浓度及去除率

3.5 两组装置产电性能差异

产电性能是评价 MFC-CW 耦合系统能量回收效率的核心。如表 2 所示，采用 $MnFe_2O_4$ /生物炭复合阳极的 FCW-MFC 系统在所有关键电学指标上均显著优于普通生物炭阳极的 CW-MFC 系统。

表 2 两组装置的产电性能

系统	最大电压	平均电压	最大电流密度	平均电流密度	最大功率密度	平均功率密度
	mV	mV	$mA \cdot m^{-3}$	$mA \cdot m^{-3}$	$mW \cdot m^{-3}$	$mA \cdot m^{-3}$
CW-FMC	375	321	76.67	57.01	21.7	18.3
FCW-FMC	523	476	75.47	55.67	32.3	26.5

FCW-MFC 系统的最大电压达到 523 mV，平均电压为 476 mV，分别比 CW-MFC 系统的最大电压 375 mV 和平均电压 321 mV 高出 39.5% 和 48.3%。在功率输出方面，FCW-MFC 系统的最大功率密度和平均功率密度分别为 $32.3 mW \cdot m^{-3}$ 和 $26.5 mW \cdot m^{-3}$ ，相比 CW-MFC 系统的 $21.7 mW \cdot m^{-3}$ 和 $18.3 mW \cdot m^{-3}$ 有大幅提升。这充分证明， $MnFe_2O_4$ /生物炭复合阳极有效降低了电极的内阻，增强了阳极的氧化还原催化活性，促进了胞外电子向电极的高效转移，从而大幅提升了系统的整体产电性能。

4. 结论

本研究构建 $MnFe_2O_4$ /生物炭复合阳极的 FCW-MFC 耦合系统，并与普通生物炭阳极的 CW-MFC 系统对比，探究其同步净水产电效果。表征证实改性成功，复合阳极形成细密规整的多孔网络，铁锰基纳米颗粒均匀分散，比表面积与表面粗糙度提升，利于微生物附着和电子传递。FCW-MFC 对污染物去除效率显著提高，COD 去除率稳定在 80% 左右， NH_4^+-N 去除率峰值近 55%，TN、TP 去除效果也优于对照组。其产电性能大幅提升，多项电性能指标均显著高于 CW-MFC。该复合阳极依托高导电性、丰富孔隙及氧化还原电对的协同作用，优化产电微生物微环境，加速电子传递，实现产电与污染物降解的协同强化，达成“以废治废、同步产电”目标。

[参考文献]

[1]陈亮华, 何厚柱, 张艳, 等. 多介质人工湿地-微生

物燃料电池: 不同基质组合对污染物降解协同产电机理影响[J/OL]. 环境工程学报, 1-11[2025-12-20].

[2]韦苇, 韩彩芸, 卢远达, 等. 人工湿地耦合微生物燃料电池技术(CW-MFC)处理废水研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(12): 41-48.

[3]严俊. 天然黄铁矿介导胞外电子传递强化人工湿地-微生物燃料电池机理研究[D]. 重庆大学, 2022.

[4]张雪婷, 汪茂森, 秦杨毅, 等. 焦炭/黄铁矿强化微生物燃料电池-人工湿地脱氮产电性能[J/OL]. 生态学杂志, 1-8[2025-12-20].

[5]赵博, 李海华, 陈岩, 等. 铁锰氧化物-生物炭复合材料制备及 Cd(II) 和 Pb(II) 吸附性能评价[J]. 功能材料, 2025, 56(01): 1016-1027.

[6]邓颖, 邓焯尹, 王思怡, 等. 生物炭负载铁锰氧化物对水中 As(III) 的吸附去除研究[J]. 水处理技术, 2025, 51(12): 72-80.

基金项目: 2025 陕西省大学生创新创业训练计划项目《微电新生——微生物燃料电池驱动的人工湿地发电系统》(项目编号: S202512715025); 西京学院 2025 年度教育教学改革研究项目《“数智赋能+PBL”双轮驱动下应用化学教师教学创新与实践研究》(项目编号: JGGH2506); 西京学院 2023 年度教育教学改革研究项目, 基于智慧教育环境的《仪器分析》课程混合式教学改革与实践(项目编号: JGYB2332)。