

碱性阴离子交换膜燃料电池用于消除微藻固碳过程中溶氧效应的实验研究

宋秉烨, 李明佳, 童自翔, 刘占斌

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对微藻固碳过程中藻液产生的高浓度溶氧会抑制藻细胞生长、降低 CO₂ 固定效率的问题, 搭建了管式光生物反应器实验台用于藻类的高效培养和固碳, 提出了利用电化学方法抑制藻液中溶氧效应的研究思路。首先开展管式光生物反应器培养小球藻的实验研究, 对比了光生物反应器与锥形瓶 2 种培养装置对小球藻生长特性的影响, 其次实验研究了利用碱性阴离子交换膜燃料电池的阴极氧还原反应去除藻液中的溶解氧。结果表明: 管式光生物反应器运行 10 个周期之后, 微藻的质量浓度达到 769 mg/L, 生物量增长了 10 倍, 培养效果明显优于锥形瓶培养; 经过系统持续运行 4 h 之后, 藻液中的溶氧量由 18.35 mg/L 降低到 6.19 mg/L, 溶氧消耗效率为 66.3%, 电池的最大功率密度达到 81 W/m²。研究证明, 采用燃料电池的阴极电化学反应可以实现藻液中溶氧快速有效地消耗, 这一方面提升了微藻的固碳效率, 另一方面输出了电能, 降低了系统能耗。

关键词: 光生物反应器; 微藻固碳; 溶氧消耗; 碱性燃料电池

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202008004 **文章编号:** 0253-987X(2020)08-0027-08



OSID 码

An Experimental Study on the Dissolved Oxygen Consumption with Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cell

SONG Bingye, LI Mingjia, TONG Zixiang, LIU Zhanbin

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A tubular photobioreactor for efficiently cultivating chlorella is designed and built to solve the problem that the high concentration of dissolved oxygen generated in the microalgae solution would inhibit the growth of algal cells and reduce the efficiency of CO₂ fixation. A new perspective idea is proposed to remove the dissolved oxygen in the microalgae suspension with electrochemical method. Results indicate that the tubular photobioreactor performs better than Erlenmeyer flask on chlorella cultivation. The concentration of chlorella reaches 769 mg/L after 10 cultivation cycles, and it is ten times of the initial concentration. By employing the anion-exchange membrane direct glucose fuel cell (AEM-DGFC) with Pt-free electrodes to consume the dissolved oxygen in the microalgae suspension for 4 hours, the dissolved oxygen content decreases from 18.35 mg/L to 6.19 mg/L, and the dissolved oxygen content reduces by 66.3%. In addition, the peak power density of AEM-DGFC reaches 81 W/m², which is superior to the cell with pure oxygen as the oxidant in the cathode. It is concluded that by the aid of AEM-DGFC, the dissolved oxygen is consumed efficiently. On the other hand, the electric energy is output and

the energy consumption of the system is reduced.

Keywords: tubular photobioreactor; microalgae carbon capture; dissolved oxygen consumption; alkaline fuel cell

能源危机与环境污染已成为目前全人类面临的重大课题。尤其在我国的,随着经济的快速发展,人们生活水平不断提高,对能源的需求量与日俱增,传统化石能源的供应缺口越来越大。与此同时,化石能源的大量使用造成了CO₂等温室气体的过量排放,使全球气候变暖,导致生态环境改变,严重影响人们的日常生活。

微藻作为生物质能源的一种,一方面由于其没有换季和生产周期的限制,可以作为生物柴油的原料来源^[1];另一方面,微藻可以直接利用太阳能通过光合作用固定碳水化合物、碳氢化合物和空气中的CO₂等无机碳源,并将其转变成生物能^[2-3]。相比于物理和化学固碳,微藻固碳具有投入少、能耗低、环境友好等优势,因而在工业和军事领域得到了迅速发展,尤其在载人潜艇和飞行器等密闭环境中,微藻在进行固碳的同时还可以产生氧气,这对于平衡生命系统有着不可替代的作用^[4]。

微藻的高密度培养是实现微藻资源综合开发和提高CO₂固定效率的关键。光生物反应器是指用于培养具有光合作用能力的植物组织或细胞的实验设施,通过控制温度、pH、光照强度、营养液浓度等条件对光合生物进行连续或者半连续的培养,从而获得较高的生物密度以及CO₂固定效率^[5]。光生物反应器分为开放式和密闭式反应器2种。密闭式反应器由于培养条件可以更好地得到控制,已被实验验证可以比开放式反应器给予藻类更好的生长条件^[6-8]。为了提高CO₂固定效率,本文设计搭建了管式光生物反应器用于藻类的高效培养。

在光生物反应器中,氧气是藻类光合作用的产物。然而,在微藻固碳过程中,当CO₂浓度比较高时,光合作用产生的高浓度溶解氧会通过光氧化作用破坏藻细胞,抑制藻细胞的生长。在藻液中,当溶解氧浓度达到空气中O₂饱和度(7.5 mL/L, 30℃)时,藻细胞的耐受时间只有2~3 h。在最大的光合作用速率下,长度为1 cm的管式光生物反应器每分钟会产生8~10 mg的氧气^[9],并且产生的溶解氧会沿管道梯度转移,在反应器末端溶解氧浓度超过空气中O₂饱和度的400%~500%。Kazbar等探究了光生物反应器中溶氧量对于微藻生长的影响,

证明在传质系数(k_{La})小于7 h⁻¹的管式光生物反应器中,较差的反应器气液交换能力导致了溶解氧较易在藻液中积累,强调通过曝气调节藻液中溶氧量对于提高微藻生长效率的重要性^[10]。Cheng等研究发现,通过去除藻液中光合作用产生的O₂,可使小球藻固定CO₂的能力提高3倍^[11]。因此,在光生物反应器中,溶解氧的分离与去除是提高微藻培养效果,提升微藻固碳能力的关键环节之一。

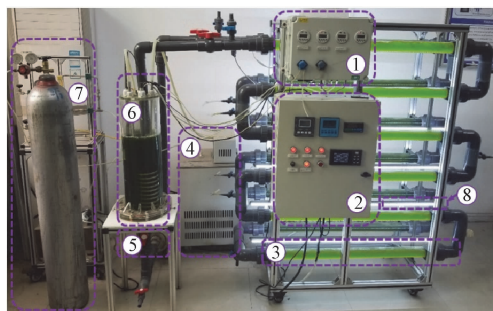
目前分离与去除反应器中溶解氧的方法主要有2种:①在反应器内部加快藻液流速,增大扰动,加快氧气与藻液的分离;②在反应器内部加入气体分离装置,分离氧气^[6,12]。为了提高反应器的气液分离效率,Yang等设计了一种内管上布置有曝气孔的同心双管光生物反应器,保证藻液中的溶氧质量浓度维持在6.0~7.0 mg/L范围内,降低了溶氧量对于微藻光合作用的影响^[13]。Zou等在光生物反应器外部引入一种循环系统,将溶解氧浓度控制在0.4~1.2 mg/L范围内^[14]。以上2种方法在进行藻液中溶解氧去除的过程中均会涉及藻液剧烈的搅拌和混合,在此过程中产生的剪切作用会对微藻细胞造成破坏。Zhang等在相同的溶氧条件下测试了不同曝气率下系统中组分的变化情况,发现在对藻液进行曝气过程中,CO₂的气提会造成微藻细胞的大量死亡^[15]。Jones等采用振动方式在提高反应器气液分离效率的同时降低了对微藻细胞生长的影响^[16],然而震动装置引起系统能耗的增加。

目前在对管式光生物反应器的研究中,如何在去除藻液中溶解氧的同时还能够有效减少对微藻细胞的危害并避免系统能耗增加,还缺乏相应的操作方法,而燃料电池的阴极氧还原反应恰恰可以利用氧气产生电能,基于此,本文提出利用燃料电池电化学方法来抑制藻液中溶氧效应的研究思路并开展了相应的实验研究。首先设计并加工了管式光生物反应器,对比了光生物反应器与锥形瓶2种培养装置对小球藻的培养特性的影响;其次,开展了利用燃料电池消耗光生物反应器在固碳过程中产生的溶解氧的实验研究,测试了碱性阴离子交换膜-直接葡萄糖燃料电池(AEM-DGFC)的溶氧消耗性能和电化学性能,总结了藻液中溶解氧消耗速率的变化规律。

1 管式光生物反应系统培养微藻实验

1.1 管式光生物反应系统的构建

所搭建的管式光生物反应器系统主要由 8 个子系统组成,分别为 pH 控制子系统、运行监控子系统、光反应管子系统、温控子系统、液体循环子系统、曝气罐子系统、进气子系统和光照子系统,如图 1 所示。



1—pH 控制子系统;2—运行监控子系统;3—光反应管子系统;
4—温控子系统;5—液体循环子系统;6—曝气罐子系统;
7—进气子系统;8—光照子系统。

图 1 管式光生物反应器系统结构图

实验搭建的管式光生物反应系统通过运行监控子系统对微藻所需的生长条件进行设定,由 pH 自动调节子系统、温控子系统和进气子系统对藻液的 pH、温度和溶氧量进行调节,由液体循环子系统带动藻液在光反应管子系统和曝气罐子系统之间循环流动,并保持微藻的悬浮状态,实现微藻在管式光生物反应系统中快速、稳定的培养^[17]。

1.2 管式光生物反应系统的运行

管式光生物反应器在运行过程中需控制合适的培养条件,以保证藻类的健康生长。采用光谱法测定藻液中的生物量以检测不同培养阶段藻液的浓度变化。

实验所用的微藻为上海光宇生物科技有限公司提供的蛋白核小球藻,采用 BG-11 培养基为管式光生物反应器中微藻的生长提供所需的营养物质。BG-11 培养基所需的试剂均为分析纯。配置 BG-11 培养基以及管式光生物反应系统中的水均为超纯水(电阻率为 $1.82 \times 10^5 \Omega \cdot m$)。管式光生物反应器的运行有以下几步。

(1)从加料孔向曝气罐中加入一定量的超纯水,开启循环水泵与变频器,把超纯水抽入光反应管中,关闭水泵,继续加水,循环此过程,直到水在曝气罐和光反应管之间可以循环流动;加快循环水泵的转速,以提高超纯水在管式光生物反应器中的流速,维持 10 min,再对反应器进行清洗。

(2)将超纯水经排液管从管式光生物反应器中排出,向反应器中持续通入臭氧 10 min,密闭 10 min,完成对管式光生物反应器的消毒过程。

(3)从加料孔向曝气罐中加入一定量的超纯水,开启循环水泵与变频器,把超纯水抽入光反应管中,关闭水泵,继续加水,循环此过程,直到水在曝气罐和光反应管之间可以循环流动;将配好的高浓度 BG-11 培养基加入曝气罐中,开启循环水泵,保证 BG-11 培养基完全溶解,且营养液在管式光生物反应器中均匀分布。

(4)向曝气罐中加入蛋白核小球藻种,调节循环水泵的变频器频率控制藻液流速,使微藻与培养液在管式光生物反应器中混合均匀。

(5)开启 LED 光照设备,为系统补充光源;调节管式光生物反应器的运行参数以满足小球藻所需生长环境^[17]。

1.3 微藻生物量的测定方法

常用的微藻生物量的测定方法包括物质干重法、细胞计数法和光密度法^[18]。由 Lambert-Beer 定律可知,当一束平行单色光垂直通过某一均匀的吸光物质时,其吸光度与吸光物质的质量浓度及吸收层的厚度成正比,如式(1)所示。

$$A = Kbc \quad (1)$$

式中: A 为物质在特征波长 λ 下的吸光度; K 代表吸光系数; b 为吸收层的厚度,cm; c 代表吸光物质的质量浓度,mg/L。

实验采用物质干重法与光密度法相结合对藻液中微藻的浓度进行测量。首先采用光谱法确定小球藻的特征波长,然后结合物质干重法建立小球藻的浓度与其吸光度之间的标准曲线,最后利用光谱法测得未知浓度的藻液吸光度,结合建立的标准曲线获得藻液浓度。实验的具体操作步骤如下。

(1)将小球藻悬浮液在 8 000 r/min 的转速下离心 5 min,将获得的上清液置于比色皿中作为参比样;

(2)取大约 2 mL 小球藻液置于比色皿中作为测试样,利用紫外可见分光光度计扫描其在波长 300~800 nm 范围内的吸光度,找出最大吸光度的吸收波的波长,将此波长确定为小球藻的特征波长;

(3)取 5 张滤膜,置于温度为 80 ℃ 的干燥箱内烘干至质量不再变化,记录每张滤膜的质量(m_a);

(4)取 5 种质量浓度的小球藻液各 100 mL(ρ),采用烘干后的滤膜进行反复抽滤,直至滤液呈无色透明状;

(5)将载有小球藻的滤膜置于温度为 80 ℃ 的干

燥箱内烘干至恒重,记录每张滤膜的质量(m_b),5 种小球藻液的质量浓度即为 $(m_b - m_a)/\rho, \text{mg/L}$;

(6)采用紫外可见分光光度计在小球藻的特征波长下对 5 种已知质量浓度的小球藻液的吸光度进行测量,建立小球藻液吸光度和质量浓度的标准曲线;

(7)采用紫外可见分光光度计对未知质量浓度的小球藻液进行吸光度的测试,结合标准曲线获得小球藻液的质量浓度。

小球藻悬浮液的全范围光谱扫描结果如图 2 所示。由图 2 可知,小球藻在 686.71 nm 的波长下出现最明显的吸收峰,因此将 686.71 nm 确定为小球藻的特征波长。在此波长下,测量对数生长期不同质量浓度藻液的吸光度,小球藻液的吸光度与对应的藻液质量浓度见表 1。对所得数据进行线性回归拟合分析得到小球藻液质量浓度与吸光度的标准曲线,如图 3 所示。小球藻液质量浓度与吸光度的计算公式为

$$y = 319.12x \tag{2}$$

式中: x 代表在 686.71 nm 特征波长下小球藻的吸光度; y 为小球藻液质量浓度。

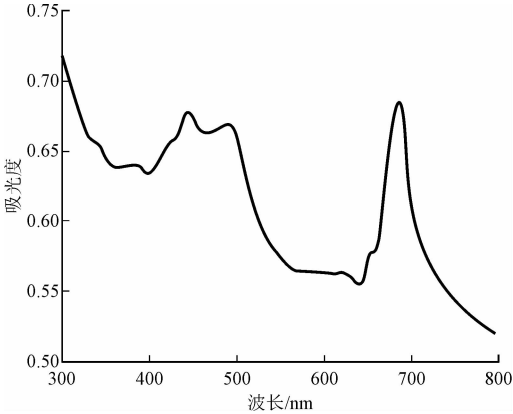


图 2 小球藻光谱图

通过对小球藻液质量浓度与吸光度的线性回归拟合分析,得到回归系数 $R^2 = 0.999$,表明小球藻液质量浓度与其吸光度呈良好的正比关系。

表 1 藻液的吸光度和对应的微藻质量浓度

吸光度	藻液质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.000	0
0.288	72
0.429	144
0.751	240
1.467	470
2.496	797

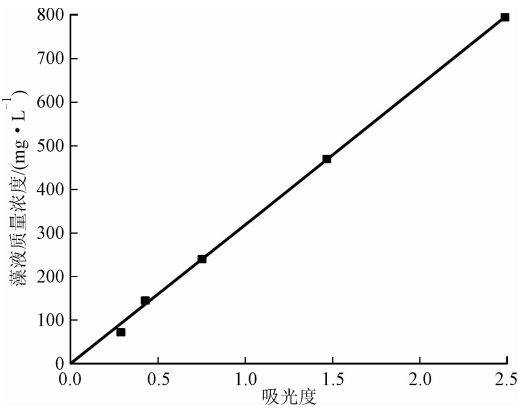


图 3 吸光度与藻液质量浓度之间的标准曲线

1.4 微藻在管式光生物反应系统中培养效果

为了验证管式光生物反应器对微藻的高效培养效果,在相同的营养液、接种浓度、光照强度、光暗周期、pH、温度等培养条件下,对比了小球藻在管式光生物反应系统内和锥形瓶反应器内的生长情况,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,当质量浓度为 72.0 mg/L 的小球藻接种到反应器之后,小球藻在 2 种反应器内均进入了对数生长期;管式光生物反应器中的小球藻在经过 6 d 的培养之后进入了生长稳定期,在经过了 9 d 的培养之后,小球藻的质量浓度达到 768.9 mg/L,生物量相对于初始接种浓度增长了 10 倍;锥形瓶中的小球藻在经过 3 d 的培养之后进入了稳定生长期,此时小球藻质量浓度为 285.0 mg/L,生物量相对于初始接种浓度增长了 4 倍,经过 7 d 的培养之后质量浓度达到最高,为 310.0 mg/L,随后,由于锥形瓶中营养物质的消耗,小球藻的生长进入了衰退期,质量浓度开始下降,在第 9 d 时,小球藻质量浓度降低到 284.1 mg/L。

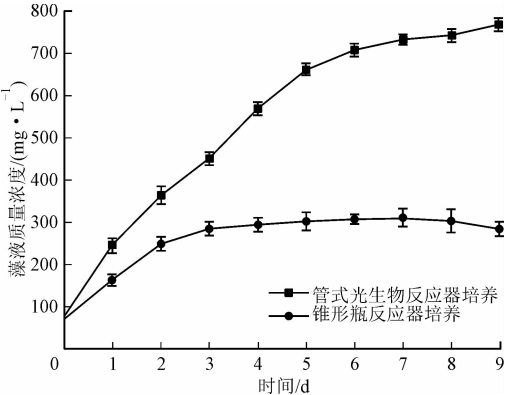


图 4 管式光生物反应器与锥形瓶培养小球藻效果对比

实验发现,在管式光生物反应器中培养了 7 d 之后的小球藻,其藻液浓度明显高于锥形瓶培养的藻液浓度,前者是后者的 2.4 倍。在 7 d 的培养时

间内,管式光生物反应器培养的小球藻生长速度是锥形瓶的 2.8 倍。小球藻在管式光生物反应系统中得以快速生长的原因为:①液体循环系统的驱动使管式光生物反应器内物质循环流动,从而保证了藻液中营养物质的浓度始终均匀,避免了局部营养物质不足对小球藻生长的影响;②藻液的循环流动加快了小球藻与外界的气体交换,促进了固碳反应过程。

综上,本节搭建的管式光生物反应系统具有可控的操作条件以及均匀的营养物质分布,可以实现微藻高效快速培养。

2 燃料电池消除溶氧效应的实验研究

为了保证藻类的健康生长,提高微藻的固碳效率,光生物反应器中溶解氧的分离与去除是亟待解决的问题,本文提出利用碱性燃料电池的阴极氧还原反应抑制藻液中溶氧效应的研究思路。

碱性燃料电池相对于质子交换膜燃料电池有着快速的氧气阴极还原反应^[19]。Fujiwara 等比较了质子交换膜-直接葡萄糖燃料电池(PEM-DGFC)和阴离子交换膜-直接葡萄糖燃料电池(AEM-DGFC)的性能^[20]。在铂钌(PtRu)和铂(Pt)分别作为阳极和阴极催化剂的条件下,从 PEM-DGFC 到 AEM-DGFC 的转变,使得电池的能量密度从 15 W/m^2 显著地提升到 200 W/m^2 。

本文选用生物相容性良好的葡萄糖作为阳极燃料,构建了无铂电极碱性 AEM-DGFC,利用其阴极的氧还原反应对密闭条件下高溶氧量的藻液进行溶氧消耗。在燃料电池工作过程中,监测藻液中溶氧量的变化,并且测试燃料电池的电化学性能。

2.1 膜电极的制备

膜电极(MEA)包括阴极、阳极以及夹在两电极间的阴离子交换膜(AEM),面积为 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ 。实验中采用的阴离子交换膜(A201,Tokuyama 公司生产)厚度为 $28 \mu\text{m}$ 。

阴阳极均以钯黑(Pd/C, Sigma Aldrich 公司生产)作为催化剂。阴极的制备:将质量分数为 40% 的聚四氟乙烯(PTFE)和炭黑(Vulcan XC-72)涂于碳纸上作为微孔层,炭黑的载量为 14 g/m^2 。之后,将定量的 Pd/C 催化剂颗粒与质量分数为 5% 的 PTFE 溶液在乙醇溶液中混合制成催化剂浆液,超声 10 min,将混合均匀的浆液涂到微孔层上,催化剂载量为 12 g/m^2 。

阳极的制备:将质量分数为 20% 的 PTFE 和炭黑(Vulcan XC-72)涂于其上作为微孔层,炭黑的载

量为 3 g/m^2 。之后,将定量的 Pd/C 催化剂颗粒与质量分数为 30% 的 PTFE 溶液在乙醇溶液中混合制成催化剂浆液,超声 10 min,将混合均匀的浆液涂到微孔层上,催化剂载量为 3 g/m^2 。

2.2 电池组装及测试设备

AEM-DGFC 的膜电极(MEA)固定在阳极和阴极的集流片之间。阳极和阴极的集流片均为 316L 不锈钢片。阳阴极集流片上加工有深 0.5 mm、宽 1 mm 的蛇形流道,流道之间肋片宽度为 1 mm。

在光照充足的条件下,管式光生物反应系统在无曝气且密闭的条件下运行 6 h,取出 1 L 高溶氧量的藻液置于阴极储液瓶中作为阴极的反应物。为了保证藻液与外界空气无气体交换,储液瓶在光照条件下处于密闭状态。藻液通过蠕动泵在燃料电池阴极和储液瓶中循环流动。在 AEM-DGFC 的阳极,浓度分别为 0.5 mol/L 的葡萄糖和 2 mol/L 的 KOH 通过蠕动泵以 2 mL/min 的流速进入阳极流道。AEM-DGFC 系统的工作温度由温控系统控制在 25°C 。实验采用溶氧测试仪(Oxi3310, WTW 公司生产)对藻液中的溶氧量进行实时测试,并利用 Autolab 电化学工作站控制 AEM-DGFC 的放电状况,同时测试电池的电化学性能,系统示意图如图 5 所示。

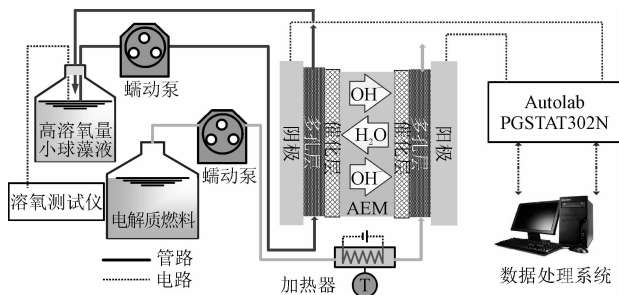


图 5 碱性燃料电池抑制藻液溶氧效应系统示意图

2.3 不确定性分析

实验采用蠕动泵输送阳极燃料、电解质和阴极藻液,利用热电偶对 AEM-DGFC 系统的工作温度进行测量和控制,采用溶氧测试仪对藻液中的溶解氧浓度进行测量,并利用 Autolab 电化学工作站对 AEM-DGFC 的电信号进行控制和采集,因此会不可避免地产生实验误差。实验所用仪器设备及精度如表 2 所示。

采用式(3)以误差传递的方法分析实验结果的不确定性。

$$\frac{\delta V_e}{V_e} =$$

$$\sqrt{\left(\frac{\delta T_{cp}}{T_{cp}}\right)^2 + \left(\frac{\delta \dot{m}_G}{\dot{m}_G}\right)^2 + \left(\frac{\delta \dot{m}_L}{\dot{m}_L}\right)^2 + \left(\frac{\delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\delta O_e}{O_e}\right)^2}$$

(3)

式中： V_e 为测量电压，V； T_{cp} 为测试的温度，℃； $\dot{m}_G$ 代表气体流速，mL/min； $\dot{m}_L$ 代表液体流速，mL/min； I 为电流，A； O_e 为藻液中溶氧量，mg/L。

经计算，放电电压的不确定度为 2.9%。

表 2 仪器设备及精度

仪器设备	精度/%
蠕动泵	±2
溶氧测试仪	±0.5
热电偶	±0.5
Autolab 电化学工作站	±0.2

2.4 AEM-DGFC 的除氧效果

光生物反应器在无曝气、密闭条件下运行 6 h 之后，藻液中的溶氧量达到 18.35 mg/L。经过燃料电池阴极的氧还原反应之后，藻液中的溶氧量和溶氧消耗速率随时间的变化情况分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知，利用 AEM-DGFC 阴极的氧还原反应可以实现对藻液中溶解氧快速有效地消耗。在利用电化学方法去除藻液中溶解氧的过程中，藻液中溶氧消耗速率随着电化学反应的进行越来越慢，如图 7 所示。在反应开始阶段，藻液中溶氧消耗速率为 5.1 (mg · L⁻¹)/h；在反应进行了 2 h 之后，藻液中溶氧消耗速率下降到 4.6 (mg · L⁻¹)/h，此时，藻液中的溶氧量为 9.16 mg/L，溶氧消耗效率为 50% 左右，低于小球藻对溶氧的耐受值，小球藻可以恢复正常生长；随着电化学反应的继续进行，藻液中溶氧消耗速率在第 3 h 和第 4 h 分别降低到 3.5、3.0 (mg · L⁻¹)/h，这是由于藻液中溶解氧含量的下降，使得 AEM-DGFC 的浓差极化现象越来越严重，电池性能有所下降，因此，藻液中溶解氧的消耗速率随着反应的进行变得越来越慢，除氧效率也随之降低。经过 AEM-DGFC 对藻液中溶解氧 4 h 的

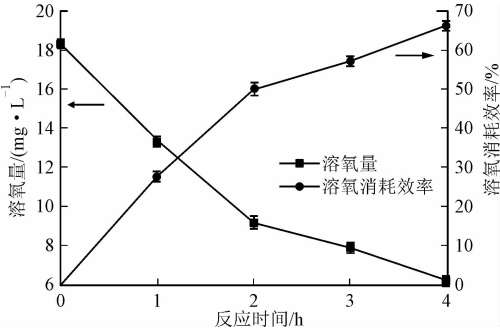


图 6 藻液中的溶氧量和溶氧消耗效率随时间变化曲线

消耗，藻液溶氧量由 18.35 mg/L 降低到 6.19 mg/L，最终溶氧消耗效率为 66.3%。

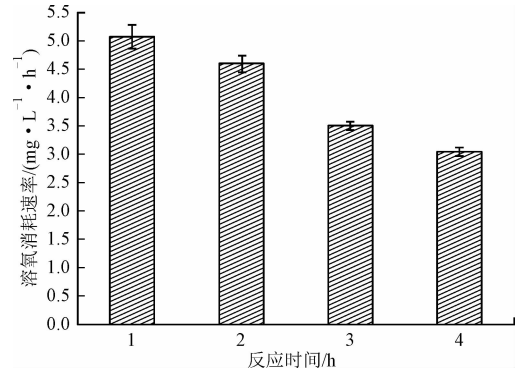


图 7 藻液中的溶氧消耗速率随时间变化图

2.5 AEM-DGFC 的电化学性能

首先将 AEM-DGFC 在开路状态下运行 1 h，使阴极电极和阳极电极完成活化，并使阴离子交换膜保持一定的含水率，完成膜电极的启动过程。在 25℃ 下，AEM-DGFC 的开路电压随时间的变化曲线如图 8 所示。

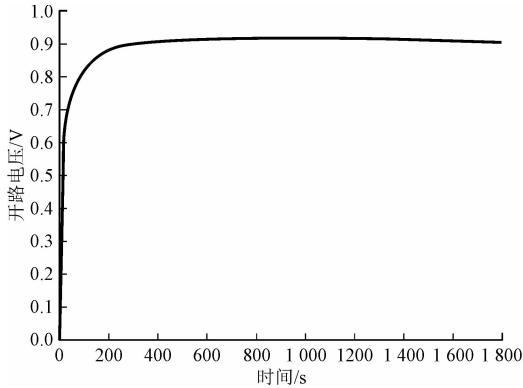


图 8 开路电压随时间的变化曲线

从图 8 可以看出，在系统开始运行之后，随着阴阳电极的活化和阴离子交换膜中含水率的上升，电池的开路电压迅速上升；系统运行 400 s 之后，开路电压稳定在 0.91 V 附近。在电池稳定运行 1 h 后，对 AEM-DGFC 的电化学性能进行了测试，并与之前工作中^[21]采用纯氧气作为阴极反应物时的电池性能进行了对比，相应的极化曲线与功率密度曲线如图 9 所示。

通过对比图 9 中 2 种阴极反应物的电池极化曲线可知，在电流密度较低的活化损失区域内，采用高溶氧量的藻液作为阴极反应物时电池的性能优于采用纯氧气作为阴极反应物的电池性能。分析原因如下：采用氧气作为燃料电池阴极反应物时，氧气与由阳极反应(如式(4)所示)产生并传递到阴极的水分

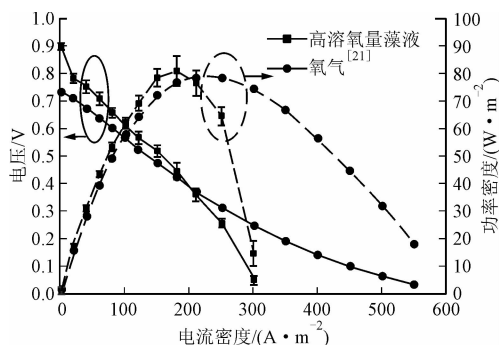


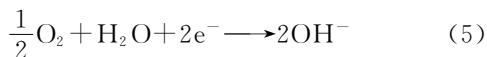
图 9 AEM-DGFC 极化曲线和功率密度曲线

子和电子反应,完成阴极的电化学反应(如式(5)所示)。然而在活化损失区域内,阴极和阳极间较大的电位差产生了较强的电拖曳作用,阻碍了阳极水分子向阴极的传输。当采用高溶氧量的藻液作为阴极反应物时,藻液中的水分子和溶解在藻液中的氧气同时吸附在阴极催化活性位点上,加快了阴极的电化学反应过程。

阳极反应过程



阴极反应过程



随着电流密度的上升,在燃料电池的欧姆损失区域内,采用高溶氧量的藻液为阴极反应物时,AEM-DGFC 的功率密度峰值(81.0 W/m^2)高于采用纯氧气为阴极反应物时电池功率密度峰值(78.5 W/m^2 ^[21])。这是由于部分液态水透过阴离子交换膜到达了燃料电池阴极近膜侧的催化层,使得阴极催化剂表面有水分的存在。当采用纯氧气作为阴极反应物时,氧气首先需要透过催化剂表面的水层到达活性位点,然后才能参与阴极的氧还原反应。而采用高溶氧量的藻液作为阴极反应物时,藻液中的溶解氧可以直接被催化剂活性位点吸附,有效降低了电池内阻。

在电流密度较大的浓差损失区域,采用纯氧气作为反应物时,AEM-DGFC 的最大电流密度可以达到 550.8 A/m^2 ,远大于此系统的最大电流密度 301.5 A/m^2 。这是由于在高电流密度下,阴极催化剂表面的水分消耗速度加快,纯氧气可以直接被催化剂活性位点吸附参与阴极的氧还原反应,加快了阴极的电化学反应过程。而采用高溶氧量的藻液作为阴极反应物时,藻液中溶氧消耗速度加快,在局部范围内产生了严重的浓差极化,AEM-DGFC 的性能随之降低。因此,在利用本系统进行藻液溶氧消

耗的过程中,为了保证高溶氧消耗效率且提高电池的电化学性能,应对电池结构和催化剂的组分进行优化,以加快溶氧在电极中的扩散过程,提高催化剂对于含氧物质的吸附性能,降低浓差极化损失。

3 结 论

本文设计并搭建了可用于高效微藻固碳培养的管式光生物反应系统,对比了该系统与锥形瓶反应系统 2 种培养装置对小球藻的培养效果;提出利用电化学方法抑制藻液在固碳过程中溶氧效应的研究思路,利用碱性阴离子交换膜-直接葡萄糖燃料电池(AEM-DGFC)研究了光照充足、无曝气、密闭条件下培养的高溶氧量藻液的溶氧消耗,探究了溶氧消耗过程与电化学反应过程之间的相互影响规律。

(1)在光暗反应周期为 24 h,光、暗时间比为 12:12 的光照条件下,管式光生物反应系统运行 10 个周期之后,藻液质量浓度达到 769 mg/L ,生物量增长了 10 倍,是相同条件下锥形瓶反应系统中小球藻质量浓度的 2.4 倍;小球藻在管式光生物反应系统中的生长速度是锥形瓶反应系统的 2.8 倍。表明管式光生物反应器可以加快微藻的生长速度,提高微藻的生物密度,有效地提升固碳效果。

(2)利用 AEM-DGFC 的阴极氧还原反应对高浓度小球藻液中的溶解氧进行消耗,发现藻液中的溶氧量迅速下降,经过 2 h 的反应,藻液中的溶氧量可以降低到微藻溶氧耐受值以下,最终,藻液中的溶氧量由 18.35 mg/L 降低到 6.19 mg/L ,溶氧消耗效率达到 66.3%。表明通过所提出的电化学方法,藻液在固碳过程中产生的溶解氧可以得到快速有效地消耗。

(3)采用高浓度藻液作为阴极反应物时,AEM-DGFC 的最大功率密度与采用纯氧气时相当。但随着电化学除氧过程的进行,藻液中溶解氧浓度越来越不足以满足 AEM-DGFC 的阴极氧还原反应对于氧气的需求,电池的性能随之降低,尤其是在高电流密度下,在局部范围内会产生严重的浓差极化。因此,藻液中溶解氧的消耗速率随着反应的进行变得越来越慢,除氧效率也随之降低。

参考文献:

- [1] 鲁厚芳,史国强,刘颖颖,等. 生物柴油生产及性质研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 126-136.
- LU Houfang, SHI Guoqiang, LIU Yingying, et al. A review on researches on biodiesels production and their

- properties [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(1): 126-136.
- [2] 王介妮, 曹磊昌, 刘扩金, 等. 微藻制备生物柴油的研究进展 [J]. 现代化工, 2013, 33(5): 36-39.
WANG Jieni, CAO Leichang, LIU Kuojin, et al. Research advances in preparation of biological diesel oil by microalgae method [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(5): 36-39.
- [3] 何雅玲, 王云海, 姚森, 等. 一种微生物电化学 CO₂ 捕捉系统: 201110209149.7 [P]. 2013-07-31.
- [4] 周文广, 阮榕生. 微藻生物固碳技术进展和发展趋势 [J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(1): 63-78.
ZHOU Wenguang, RUAN Rongsheng. Biological mitigation of carbon dioxide via microalgae: Recent development and future direction [J]. Scientia Sinica: Chimica, 2014, 44(1): 63-78.
- [5] 袁桃, 梁斌, 李茂涛, 等. 管道式微藻光生物反应器设计 [J]. 现代化工, 2013, 33(5): 104-107, 109.
YUAN Tao, LIANG Bin, LI Maotao, et al. Design of tubular photobioreactor for microalgae [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(5): 104-107, 109.
- [6] 刘小澄, 刘永平. 管道式光生物反应器的设计和性能 [J]. 生命科学, 2010, 22(5): 492-498.
LIU Xiaocheng, LIU Yongping. Tubular photobioreactor design and performance [J]. Chinese Bulletin of Life Sciences, 2010, 22(5): 492-498.
- [7] UGWU C U, AOYAGI H, UCHIYAMA H. Photobioreactors for mass cultivation of algae [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4021-4028.
- [8] 肖玉朋, 戴玉杰, 申世刚, 等. 户外管式光生物反应器培养发状念珠藻细胞 [J]. 食品科技, 2014, 39(3): 2-6.
XIAO Yupeng, DAI Yujie, SHEN Shigang, et al. The cultivation of Nostoc flagelliforme in outdoor tubular photobioreactor [J]. Food Science and Technology, 2014, 39(3): 2-6.
- [9] LI Ping, PAN Shuyuan, PEI Silu, et al. Challenges and perspectives on carbon fixation and utilization technologies: an overview [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2016, 16(6): 1327-1344.
- [10] KAZBAR A, COGNE G, URBAIN B, et al. Effect of dissolved oxygen concentration on microalgal culture in photobioreactors [J]. Algal Research, 2019, 39: 101432.
- [11] CHENG Lihua, ZHANG Lin, CHEN Huanlin, et al. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3): 324-329.
- [12] SUH I S, LEE C G. Photobioreactor engineering: design and performance [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2003, 8(6): 313-321.
- [13] YANG Junhong, CUI Xuyang, FENG Yuanzheng, et al. Experimental study on microalgae cultivation in novel photobioreactor of concentric double tubes with aeration pores along tube length direction [J]. International Journal of Green Energy, 2017, 14(15): 1269-1276.
- [14] ZOU Yu, XU Xiaochen, WANG Xiaojing, et al. Achieving efficient nitrogen removal and nutrient recovery from wastewater in a combining simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process with a photobioreactor (PBR) for biomass production and generated dissolved oxygen (DO) recycling [J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 539-548.
- [15] ZHANG Han, GONG Weijia, BAI Langming, et al. Aeration-induced CO₂ stripping, instead of high dissolved oxygen, have a negative impact on algae: bacteria symbiosis (ABS) system stability and wastewater treatment efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122957.
- [16] JONES S M J, LOUW T M, HARRISON S T L. Energy consumption due to mixing and mass transfer in a wave photobioreactor [J]. Algal Research, 2017, 24: 317-324.
- [17] SONG Bingye, LI Mingjia, HE Yan, et al. Electrochemical method for dissolved oxygen consumption online in tubular photobioreactor [J]. Energy, 2019, 177: 158-166.
- [18] 师文静, 黎元生. 初始营养条件对小球藻生长影响的研究 [J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(6): 32-35.
SHI Wenjing, LI Yuansheng. Effects of initial nutrient conditions on the growth of chlorella [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(6): 32-35.
- [19] LI Yinshi, HE Yaling. Layer reduction method for fabricating Pd-coated Ni foams as high-performance ethanol electrode for anion-exchange membrane fuel cells [J]. RSC Advances, 2014, 4(32): 16879-16884.
- [20] FUJIWARA N, YAMAZAKI S I, et al. Nonenzymatic glucose fuel cells with an anion exchange membrane as an electrolyte [J]. Electrochemistry communications, 2009, 11(2): 390-392.
- [21] SONG Bingye, HE Yan, HE Yaling, et al. Experimental study on anode components optimization for direct glucose fuel cells [J]. Energy, 2019, 176: 15-22.

(编辑 亢列梅)