

剩余污泥为底物的微生物燃料电池处理含铜废水

梁敏^{1,2}, 陶虎春^{1,2*}, 李绍峰³, 李伟^{1,2}, 张丽娟^{1,2}, 倪晋仁²

(1. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 3. 深圳职业技术学院建筑工程系, 深圳 518055)

摘要:以剩余污泥作为阳极底物, CuSO_4 溶液为阴极溶液构建了双室有膜微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC), 研究了 MFC 的启动, 污泥的降解, Cu^{2+} 的去除和阴极还原产物的性质. 结果表明, Cu^{2+} 可作 MFC 的阴极电子受体, 在外电路电阻为 $1\ 000\ \Omega$, Cu^{2+} 浓度为 $6\ 400\ \text{mg/L}$ 的条件下获得的稳定输出电压为 $0.478\ \text{V}$, 最大输出功率为 $536\ \text{mW/m}^3$. 应用 MFC 阴极可以实现水中 Cu^{2+} 的去除, 在外电路电阻为 $0\ \Omega$, Cu^{2+} 浓度为 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的条件下, $288\ \text{h}$ 对 Cu^{2+} 的去除率达到 97.8% . 阴极还原产物与阴极还原力强弱相关, 阴极还原力较弱时, 大部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O , 小部分 Cu^{2+} 以 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 的形式析出. 阴极还原力较强时, 大部分 Cu^{2+} 被直接还原为单质铜, 极小部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O . 剩余污泥为阳极底物能够使 MFC 保持长时间稳定运行, 阳极污泥中产电微生物的富集时间影响 MFC 的产电性能与阴极 Cu^{2+} 的还原, 可通过监测阳极电势来判断阳极板上是否形成稳定的产电微生物膜. 剩余污泥为底物的 MFC 可以实现在降解污泥中有机质同时处理含铜废水和回收单质铜.

关键词:微生物燃料电池; 剩余污泥; 含铜废水; 铜回收

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0179-07

Treatment of Cu^{2+} -Containing Wastewater by Microbial Fuel Cell with Excess Sludge as Anodic Substrate

LIANG Min^{1,2}, TAO Hu-chun^{1,2}, LI Shao-feng³, LI Wei^{1,2}, ZHANG Li-juan^{1,2}, NI Jin-ren²

(1. Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 2. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Department of Architecture Engineering, Shenzhen Polytechnic Institute, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The two-chamber microbial fuel cells (MFCs) were constructed with excess sludge as the anodic substrate and CuSO_4 solution as the catholyte. The start up method, degradation of the anodic sludge, removal of the Cu^{2+} and products on cathode were investigated in the study. The results of batch experiments showed that Cu^{2+} can be used as cathodic electron acceptors, e. g. a stable voltage output of $0.478\ \text{V}$ and a maximum power density of $536\ \text{mW/m}^3$ were obtained at external resistance of $1\ 000\ \Omega$ and Cu^{2+} concentration of $6\ 400\ \text{mg/L}$. The Cu^{2+} contained in wastewater could be removed effectively by the MFC process, e. g. 97.8% of Cu^{2+} was removed in a MFC reactor at the end of $288\ \text{h}$ with initial Cu^{2+} concentration of $1\ 000\ \text{mg/L}$ and external resistance of $0\ \Omega$. The cathodic products depended on cathodic reducibility, most of Cu^{2+} was deposited as Cu_2O and a small part as $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ with lower cathodic reducibility, metal copper deposited on the cathode with higher cathodic reducibility. Using excess sludge as anodic substrate could support the MFCs for long-term operation. The acclimation stage of the exoelectrogenic bacteria on the anode had an impact on MFC performance and cathodic reduction of Cu^{2+} , and the stability of exoelectrogenic biofilm on anode could be determined by monitoring the anode potential. The MFC with excess sludge as anodic substrate can degrade organic matter in sludge and accomplish Cu^{2+} -containing wastewater treatment and copper recovery simultaneously.

Key words: microbial fuel cell (MFC); excess sludge; Cu^{2+} -containing wastewater; copper recovery

随着现代工业的高速发展, 金属冶炼、电镀和印刷电路板等行业中产生大量的含铜废水, 既污染环境又浪费资源^[1,2]. 含铜废水的传统处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法和絮凝法等, 这些方法很难实现铜的回收, 还可能产生二次污染^[3-6]. 电解和电沉积处理法具有操作简单、二次污染少、高效和直接回收单质铜等优点, 已成为含铜废水技术中有竞争力的方法^[7-9], 但高能耗增加了运行成本, 限制了其推广. 微生物燃料电池 (microbial fuel cell,

MFC) 以微生物为催化剂氧化有机物和无机物的同时可形成电流^[10,11], 若能以 MFC 产生的电流代替电解法处理含铜废水技术中的传统电源, 则为解决电解法耗能问题提供了一条新途径.

收稿日期: 2010-02-04; 修订日期: 2010-05-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07212-001); 深圳市科技计划项目 (SZKJ2007010, 2109K3080001)

作者简介: 梁敏 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: liangmin@pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

目前,越来越多的学者也开始关注 MFC 的应用基础研究,例如微生物脱盐 (microbial desalination cell, MDC)^[12] 和微生物电解 (microbial electrolysis cell, MEC) 制氢产甲烷^[13,14] 等,但还鲜见利用 MFC 处理含铜废水回收金属铜的报道. 以 Cu^{2+} 为 MFC 阴极电子受体,以 MFC 阳极微生物产生的电代替电解法中的输入电源在理论上亦可行. 氧气是 MFC 中最常用的电子受体,目前也有相关研究将其他一些氧化性物质作 MFC 的电子受体,例如六价铬^[15-17]、氮氧化物^[18-20]、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[21,22] 和高锰酸钾^[23,24] 等. Cu^{2+} 转化为 Cu 这个还原反应过程的理论氧化还原电位为 0.337 V,以葡萄糖为底物时阳极理论电位约为 -0.428 V^[25],则电池电动势约为 0.765 V,可见以 Cu^{2+} 为电子受体时反应可自发进行,不需外加电源即可在 MFC 阴极室里实现 Cu^{2+} 的电还原.

本研究以 CuSO_4 模拟废水为阴极溶液,以城镇污水处理厂的剩余污泥为阳极底物构建 MFC,探索利用 MFC 处理剩余污泥的同时处理含铜废水和回收单质铜的可行性,以期为 MFC 的实际应用提供理论支持.

1 材料与方 法

1.1 污 泥

污泥取自深圳市罗芳污水处理厂的污泥浓缩池. 污泥在实验室内静置沉淀 24 h 后弃去上清液,得到黏稠、流动性较低的浓缩污泥,测得其总固体含量为 92 406 mg/L. 高浓度的浓缩污泥可避免其在 MFC 阳极室内进一步分层影响反应器性能.

1.2 试验装置

采用双室 MFC,包括双室 MFC 反应器和电压采集记录系统两部分,如图 1 所示. 反应器材质为有机玻璃,包括阴极室和阳极室,容积均为 1 L. 经过预处理的质子交换膜 (Nafion™ 212, 杜邦公司) 置于两室之间. MFC 阳极为石墨板 (2 片交叉放置,单片尺寸为 105 mm × 140 mm × 3 mm, 南广机电公司), 阴极板为一片石墨板 (45 mm × 60 mm × 3 mm). 阳极室中插入饱和甘汞电极 (SEC, 212 型, 上海罗素科技有限公司) 作参比电极. 电压采集记录系统由数据采集卡 (ADAM4017) 和 PC 机组成.

1.3 MFC 的运行

第一组试验中采用 3 个 MFC,命名为 M0、M1 和 M2,外接电阻为 1 000 Ω . M1 与 M2 阳极室里加入浓缩污泥 1 000 mL,启动期内以磷酸缓冲溶液 ($[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 2.75 \text{ g/L}$; $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 4.22 \text{ g/L}$;

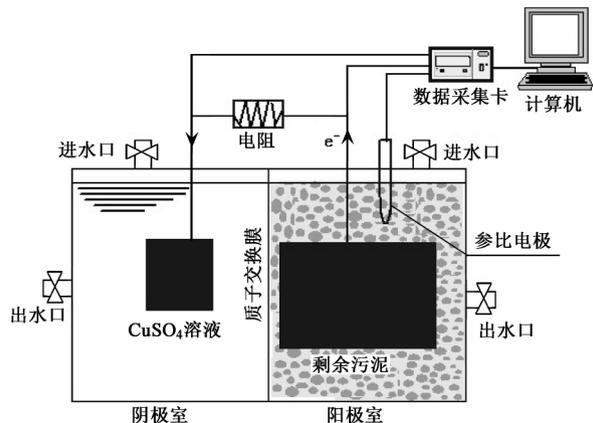


图 1 双室 MFC 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the two-chamber microbial fuel cell

[NaCl] = 2.93 g/L) 作为阴极溶液,曝入空气. 启动期 (M1 为 24 h; M2 为 96 h) 结束后停止曝气,将阴极缓冲溶液更换为 1 000 mL $[\text{Cu}^{2+}] = 6 400 \text{ mg/L}$ 的 CuSO_4 模拟废水,关闭进水口保持厌氧环境;阳极室污泥保持不变. M0 的阳极室不加入污泥,以磷酸缓冲溶液作阳极液,以 $[\text{Cu}^{2+}] = 6 400 \text{ mg/L}$ CuSO_4 溶液为阴极液,作 M1 与 M2 的对照. 将 3 个 MFC 反应器置入生化培养箱内 (SPX-150, 上海跃进医疗器械厂),保持 30℃ 恒温;连接电压采集记录系统测定输出电压和阳极电势.

M1 与 M2 运行结束后分析比较两者的产电性能. 剩余污泥的降解过程、含铜废水的处理效果和阴极还原产物以考察阳极产电微生物富集时间对 MFC 性能的影响. 在 M1、M2 试验的基础上改进 MFC 体系,构建反应器 M3,采用优化方式启动,探索 MFC 处理含铜废水和回收单质铜的可行性.

1.4 分析方法

每隔 30 s 通过数据采集系统自动记录电压 U 值于 PC 机,通过欧姆定律计算得到电流. 采取稳态放电极化曲线法测定表观外阻. 计算 MFC 的体积功率密度 P (mW/m^3):

$$P = \frac{U^2}{RV} \times 10^3 \quad (1)$$

式中, U 为数据采集系统记录的电压值 (V), R 为外电路电阻 (Ω), V 为阳极室的有效体积 (m^3).

MFC 产电总量 Q 按下式求得:

$$Q = \int_0^{t_b} I dt = \int_0^{t_b} \frac{U}{R} dt \quad (2)$$

式中, I 为 MFC 的输出电流值 (A), R 、 U 同上, t_b 为周期时间.

定期以取样针抽取阳极室中污泥样品 10 mL, 105℃ 烘干至恒重后测定其 TOC 值 (multiN/C3100, 德国耶拿分析仪器股份公司), 比较污泥中营养物质消耗情况. 定期采集阴极溶液样品 1 mL, 稀释, 采用火焰原子吸收分光光度法 (SOLAAR-S4, 美国热电公司) 测定铜离子浓度.

采用高分辨 X 射线衍射仪 (日本理学, D/max, 2500PC 型, 转靶, 18KW) 分析阴极还原产物的成分.

2 结果与分析

2.1 MFC 的启动

M1 与 M2 在启动期的电压变化曲线如图 2 所示. 未将磷酸溶液更换为 $[Cu^{2+}] = 6400 \text{ mg/L}$ $CuSO_4$ 模拟废水之前, 2 个 MFC 的电压输出曲线相似, 输出电压随着阳极污泥的驯化进行而缓慢升高. M1 运行 24 h 后, 停止阴极室内的曝气, 并将磷酸缓冲溶液更换为 $CuSO_4$ 模拟废水, 输出电压立即由 0.149 V 上升至 0.223 V, 并在较短时间内升高至 0.312 V. M2 运行 96 h 后停止曝气, 将 M2 阴极室内的磷酸缓冲溶液更换为 6400 mg/L 的 $CuSO_4$ 模拟废水, 输出电压立即升高至 0.478 V 并保持稳定. M0 作为 M1 和 M2 的对照, 阳极液不加入微生物, 将 $CuSO_4$ 模拟废水加入 M0 阴极室后, 其输出电压仍为 0 V, 可见加入 $CuSO_4$ 溶液后的电压突跃主要是由于微生物产电的释放所致. M1 和 M2 输出电压稳定后, 将外电路中 1000 Ω 的固定电阻更换为变阻箱 (10 ~ 90 000 Ω), 采用稳态放电法测得二者最大功率密度分别为 367 mW/m^3 和 536 mW/m^3 .

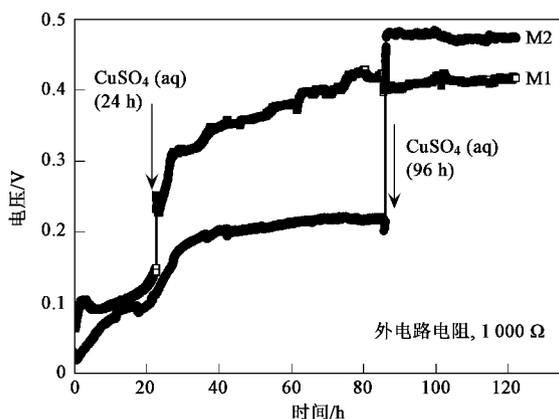


图 2 M1 与 M2 的电压变化曲线

Fig. 2 Voltage curves of M1 and M2

更换阴极液之后的 24 h 内对 M0 阳极液和 M1、M2 阳极污泥中 Cu^{2+} 浓度进行检测, 结果如图 3 所

示. 从图 3 可见, M0 阳极液中 Cu^{2+} 随时间直线上升, 24 h 后达到 131.8 mg/L, 证实了阴极液里的 Cu^{2+} 在浓度差的推动下透过质子交换膜向阳极室扩散的事实. M1 阳极污泥中 Cu^{2+} 浓度在 12 h 内升高至 6.3 mg/L 后略有下降, 24 h 时停留在 5.6 mg/L 的水平; M2 阳极污泥中 Cu^{2+} 浓度在 24 h 仅升高至 1.07 mg/L. M1 和 M2 中 Cu^{2+} 向阳极室扩散的程度显著低于阳极室内无微生物的对照 M0, 原因可能是阳极污泥厌氧驯化后在阳极板表面形成的产电微生物膜, 阳极与阴极之间较高的电势差促使阳极溶液里的质子及其它阳离子向阴极室迁移, 从而阻碍阴极溶液里的 Cu^{2+} 在浓度差的作用下向阳极室的扩散^[26]. 从图 2 中可发现 M1 在 24 h 阳极电势和输出电压处于上升期, 阳极产电微生物膜还未稳定, 此时更换阴极溶液, 可能由于阳极与阴极之间的电势差不足, 阻碍 Cu^{2+} 的扩散作用较弱而导致其阳极污泥中 Cu^{2+} 浓度较 M2 高. M1 阳极污泥中的 Cu^{2+} 对微生物产生抑制作用, 进而影响其产电性能低于 M2.

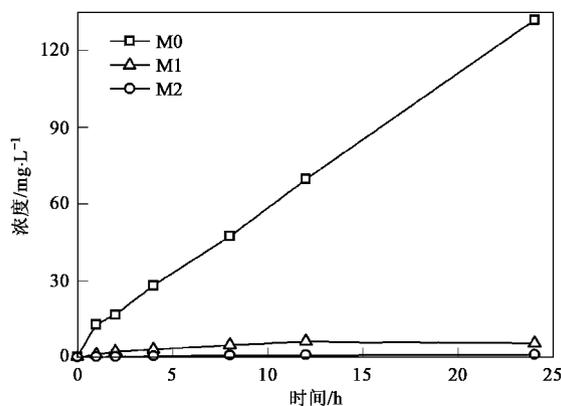


图 3 3 个反应器中阳极液中 Cu^{2+} 的浓度变化

Fig. 3 Cu^{2+} concentration curve of the analyte in the three reactors

2.2 污泥的降解

阳极室微生物以污泥自身的有机物为碳源, TOC 值可表征污泥中有机物的含量, 是影响 MFC 性能的因素之一. 在试验中定期取 M1 与 M2 阳极室中的污泥样品测定其固体 TOC 值, 并计算降解速率 $\Delta TOC/\Delta t$, 结果如图 4 所示. 随着反应的进行, M1 与 M2 阳极污泥 TOC 值不断降低, 但分解速度较为缓慢. 经过 312 h 后, M1 阳极污泥 TOC 值由初始的 8177 mg/L 降低至 6654 mg/L, 去除率为 18.6%; 而 M2 阳极污泥的 TOC 值则由初始的 7890 mg/L 降低至 6091 mg/L, 去除率达到 24.2%. 经过 312 h 的运行, 2 个 MFC 阳极污泥中有机物的含量仍然 > 6000

mg/L污泥,可见剩余污泥中有机物含量仍较高,能够维持MFC长时间稳定运行.因此,以剩余污泥作MFC阳极底物可以减少更换底物的次数,降低运行成本.

M1运行24h后将磷酸缓冲溶液更换为 CuSO_4 溶液,其阳极室里污泥TOC的降解速率大幅度下降,验证了阳极产电微生物富集时间较短导致 Cu^{2+} 向阳极渗透进而抑制微生物活性的推断;M1降解速率随后升高,其原因可能是渗透到阳极室中游离态的 Cu^{2+} 与污泥作用被稳定,其毒害作用降低.M2阳极室中污泥TOC的降解速率启动后逐渐升高,在240h内维持在8 mg/h左右,此后逐渐降低至0.3 mg/h;M2降解速率曲线符合一般底物降解规律,表明M2阳极室内微生物没有受到 Cu^{2+} 的显著毒害作用.

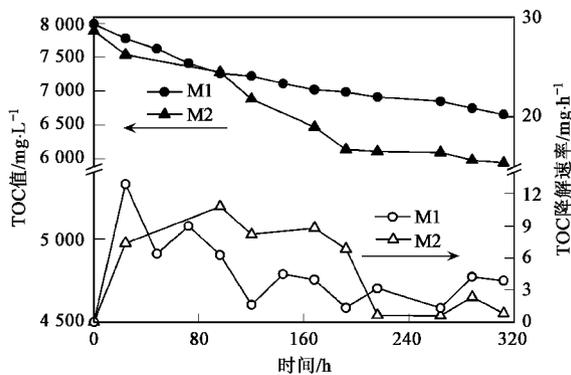


图4 M1与M2阳极污泥TOC值和降解速率的变化

Fig.4 TOC and degradation rate curve of the anodic sludge in M1 and M2

2.3 含铜废水处理效果

M1和M2的阴极液更换为 CuSO_4 模拟废水后,观察发现M1阴极板上逐渐生成蓝绿色沉积物,M2阴极板上逐渐生成砖红色沉积物.比较二者对 CuSO_4 模拟废水的处理效果,结果如图5所示. CuSO_4 模拟废水经过288h的停留时间后,M1与M2阴极处理对 Cu^{2+} 的去除率分别达到7.8%和10.1%, Cu^{2+} 的去除量分别为501.1 mg和652.3 mg.

观察发现,M0的阴极板和质子交换膜上均未出现任何沉积物,而M1和M2阴极室中的 Cu^{2+} 并没有全部沉积到阴极板上.拆除反应器M1与M2后,可见其质子交换膜朝阴极室的表面上均附着蓝色沉积物,刮下沉积物进行X射线衍射分析,然后用200 mL浓度为1 mol/L的稀硝酸将膜上沉积物洗脱,测

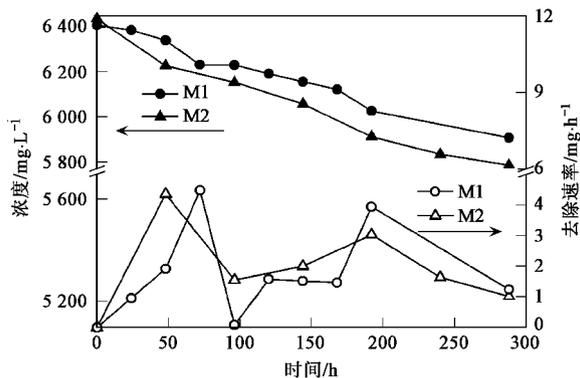


图5 M1和M2阴极液中 Cu^{2+} 的浓度和去除速率的变化

Fig.5 Cu^{2+} concentration curve and removal rate curve of the catholyte in M1 and M2

定洗脱液 Cu^{2+} 浓度,计算得沉淀至膜上的铜元素质量.M1和M2阴极板上布满蓝绿色与砖红色沉积物,刮下沉积物进行X射线衍射分析,然后再通过硝酸浸泡洗脱,测定阴极板上铜元素的含量.吸附在阴极室内壁的铜质量,由去除总质量减去阴极板和膜上沉积量得到.阴极室内铜分布情况如表1所示,沉积到M1和M2阴极板上的铜分别占去除总量的51.3%和48.4%.

表1 M1和M2阴极室中被去除的Cu的分布

Table 1 Distribution of the removed Cu in cathodic chamber of M1 and M2

去向	M1		M2	
	质量/mg	比率/%	质量/mg	比率/%
阴极板	257.1	51.3	315.8	48.4
质子交换膜	233.8	44.7	327.6	50.2
阴极室内壁	20.2	4.0	8.9	1.4

2.4 沉积物的表征

刮下M1、M2阴极板及其质子交换膜上的沉积物,在X射线衍射仪上以 0.02° 的步距从 10° 连续扫描至 80° ,得其XRD图谱如图6所示.M1阴极板上的沉积物衍射谱线在 2θ 为 36.4° 、 43.2° 、 61.4° 和 73.6° 出现尖锐衍射峰,经计算机检索与标准卡中PDF 01-078-2076(Cu_2O)的特征衍射峰一致;在 2θ 为 13.9° 、 16.6° 、 22.8° 、 33.5° 和 35.7° 处均出现较强的衍射峰,经计算机检索与标准卡中PDF 01-085-1316[$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$]的特征衍射峰一致;可确定M1阴极板上蓝绿色沉积物为 Cu_2O 与 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 的混合物.同样方法确定M2阴极板上砖红色沉积物均为 Cu_2O .M1和M2质子交换膜

上沉积物的衍射谱线相同,均在 2θ 为 12.7° 和 25.6° 处出现尖锐衍射峰,经计算机检索与标准卡中 PDF 00-020-0357 [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 的特征衍射峰一致,可确定质子交换膜上蓝色沉积物的成分为 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

M1 和 M2 质子交换膜上蓝色沉积物形成可能是由于阴极液中 Cu^{2+} 受到 MFC 阳极与阴极之间电场力的阻碍而无法透过质子交换膜向阳极室扩散,使得质子交换膜附近 Cu^{2+} 浓度进一步升高所致。沉积物 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在质子交换膜上的生成也是导致 M1 和 M2 阳极污泥中 Cu^{2+} 浓度显著低于 M0 的原因之一。

M1 和 M2 验证了 Cu^{2+} 作为 MFC 阴极电子受体的可能,但未能将 Cu^{2+} 还原为铜单质。分析其原因在于使用 $1\ 000\ \Omega$ 的电阻导致能量损耗,电流密度降低,阴极板得到的电子流量不能满足 Cu^{2+} 还原为单质铜的需要。Bohannan 等^[27] 在电沉积法制备 Cu/ Cu_2O 薄膜的过程中也证实高电流密度对单质铜的生成有利。因此推断,降低 MFC 的外电路电阻,提高电流密度使在阴极板上积累充足的电子,可能实现含铜废水中单质铜的回收。

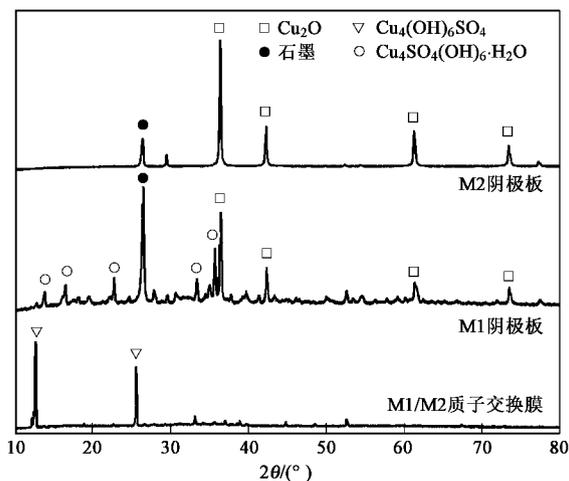


图 6 M1 和 M2 阴极板及其质子交换膜上沉积物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the depositions on cathode and PEM of MFCs

2.5 单质铜的回收

将 M3 的外电路电阻设为 $0\ \Omega$, 阴极 CuSO_4 溶液浓度降至 $1\ 000\ \text{mg/L}$, 提高电子/电子受体的比例, 进行 Cu^{2+} 的还原试验, 结果如图 7 所示。反应开始后阴极溶液中 Cu^{2+} 下降较快, 192 h 后阴极溶液中 Cu^{2+} 浓度降至 $68.8\ \text{mg/L}$, 去除率达到 93.3%, 最高

去除速率达到 $10.7\ \text{mg/h}$; 随着阴极溶液中 Cu^{2+} 浓度的降低, 192 h 后的反应速率降低, 平均去除速率为 $0.5\ \text{mg/h}$, 试验结束的最终去除率为 97.8%。

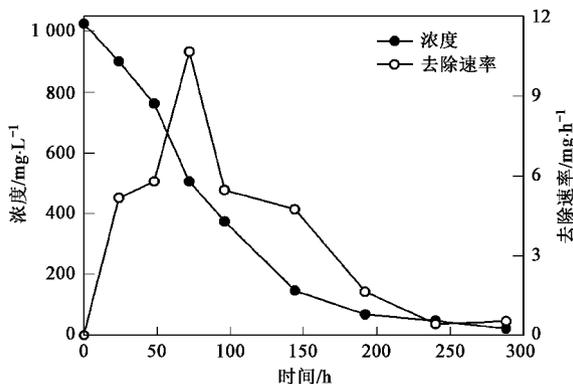


图 7 M3 阴极液中 Cu^{2+} 的浓度和去除速率的变化曲线

Fig. 7 Cu^{2+} concentration and removal rate curve in the catholyte of M3

试验结束后刮下阴极板上红褐色沉积物进行 X 射线衍射分析, 结果如图 8 所示, 谱线在 2θ 为 43.9° 、 50.4° 和 74.1° 处出现尖锐的衍射峰(见谱线上的“○”), 经计算机检索与单质铜的特征峰一致, 证明 M3 阴极板上砖红色沉积物主要为单质铜。谱线在 2θ 为 36.4° 、 43.2° 、 61.4° 和 73.6° 也出现衍射峰(见谱线上的“□”), 表明 M3 阴极还原产物中仍存在少量的 Cu_2O 。进一步试验测得, 阴极板上铜元素含量为 $842.6\ \text{mg}$, 回收率达 84.3%。

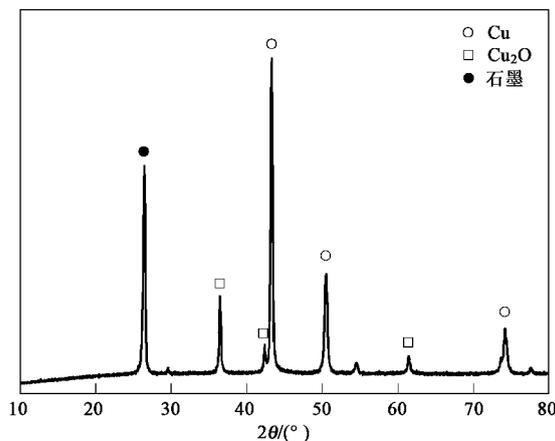


图 8 M3 阴极板上沉积物的 XRD 图谱

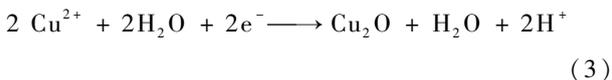
Fig. 8 XRD patterns of the depositions on cathode of M3

3 讨论

对加入 CuSO_4 溶液后 288 h 内的电流积分, 计算得到 M1 与 M2 利用 Cu^{2+} 作电子受体产生的电量

分别为 463.4 C 和 511.5 C, 计算得到 MFC 阴极获得的电子总数分别为 0.004 8 mol 和 0.005 3 mol; 阴极板上电子流入的平均速率分别为 1.67×10^{-5} mol/h 和 1.84×10^{-5} mol/h. M3 的负载为 0Ω , 电流达到最大值, 电子流入速率必然大于 M1 和 M2, 降低阴极溶液中 Cu^{2+} 浓度, 大幅提高了电子/电子受体的比例, 提高了阴极的还原能力, 才会生成单质铜. 可见, MFC 阴极生成还原产物的成分与阴极的还原能力密切相关.

根据 MFC 的原理与本试验结果, 可将 MFC 阴极还原 Cu^{2+} 的机制描述如下: 首先, 阳极污泥中微生物呼吸作用释放出电子, 通过外电路传递到阴极石墨板上; 阴极溶液中带正电荷的 Cu^{2+} 通过液相传质迁移到阴极表面附近, 带负电荷的 SO_4^{2-} 向阴极板迁移速度由于阴极板上负电荷的斥力作用而远小于 Cu^{2+} . 当阴极还原力不足时, 阴极板表面附近积累大量的 Cu^{2+} 便水解成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 并吸附到阴极板上, 进而与溶液中的 CuSO_4 反应生成 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ [见式(1)与(2)]; 阴极还原力较强时, Cu^{2+} 在电极板/溶液界面上得到一个电子, 生成 Cu_2O [见式(3)]; 阴极还原力足够时, Cu^{2+} 得到 2 个电子被还原为单质铜 [见式(4)].



4 结论

(1) Cu^{2+} 可作 MFC 的阴极氧化剂; 直接以剩余污泥为阳极底物, 以 CuSO_4 模拟废水为阴极溶液构建双室有膜微生物燃料电池, 在外电路电阻为 $1\ 000\ \Omega$, Cu^{2+} 浓度为 $6\ 400\ \text{mg/L}$ 的条件下获得的稳定输出电压为 $0.478\ \text{V}$, 最大输出功率为 $536\ \text{mW/m}^3$.

(2) 应用 MFC 阴极可以实现水中 Cu^{2+} 的去除; 例如, 在外电路电阻为 $0\ \Omega$, Cu^{2+} 浓度为 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的条件下, $288\ \text{h}$ 对 Cu^{2+} 的去除率达到 97.8% .

(3) 阴极还原产物与阴极还原力强弱相关; 阴极还原力较弱时, 大部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O , 小部分 Cu^{2+} 以 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 的形式析出; 阴极还原力较强时, 大部分 Cu^{2+} 被直接还原为单质铜, 极小部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O .

(4) 剩余污泥为阳极底物能够使 MFC 保持长

时间稳定运行, 阳极污泥中产电微生物的富集时间影响 MFC 的产电性能与阴极 Cu^{2+} 的还原, 可通过监测阳极电势来判断阳极板上是否形成稳定的产电微生物膜.

参考文献:

- [1] Sousa F W, Sousa M J, Oliveira I R N, *et al.* Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(11): 3340-3344.
- [2] Periasamy K, Namasivayam C. Removal of copper (II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater [J]. *Chemosphere*, 1996, **32**(4): 769-789.
- [3] Bratskaya S Y, Pestov A V, Yatluk Y G, *et al.* Heavy metals removal by flocculation/precipitation using *N*-(2-carboxyethyl)-chitosans [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **339**(1-3): 140-144.
- [4] Sun J M, Shang C, Huang J C. Co-removal of hexavalent chromium through copper precipitation in synthetic wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(18): 4281-4287.
- [5] Aguado J, Arsuaga J M, Arencibia A, *et al.* Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(1): 213-221.
- [6] Merzouk B, Gourich B, Sekki A, *et al.* Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(1): 215-222.
- [7] Al-Shammari A A, Rahman S U, Chin D T. An oblique rotating barrel electrochemical reactor for removal of copper ions from wastewater [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, **34**(4): 447-453.
- [8] Chang J H, Ellis A V, Yan C T, *et al.* The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **68**(2): 216-221.
- [9] Kaminari N M S, Schultz D R, Ponte M, *et al.* Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, **126**(2-3): 139-146.
- [10] Rabaey K, Rodriguez J, Blackall L L, *et al.* Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities [J]. *Isme Journal*, 2007, **1**(1): 9-18.
- [11] Cao X X, Huang X, Liang P, *et al.* A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**(5): 498-501.
- [12] Cao X X, Huang X, Liang P, *et al.* A New method for water desalination using microbial desalination cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(18): 7148-7152.
- [13] Cheng S A, Xing D F, Call D F, *et al.* Direct biological conversion of electrical current into methane by

- electromethanogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3953-3958.
- [14] Logan B E, Call D, Cheng S, *et al.* Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(23): 8630-8640.
- [15] Li Z J, Zhang X W, Lei L C. Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr^{6+} using microbial fuel cell[J]. *Process Biochemistry*, 2008, **43**(12): 1352-1358.
- [16] Wang G, Huang L P, Zhang Y F. Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr (VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Biotechnology Letters*, 2008, **30**(11): 1959-1966.
- [17] Li Y, Lu A H, Ding H R, *et al.* Cr(VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(7): 1496-1499.
- [18] Clauwaert P, Aelterman P, Pham T H, *et al.* Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, **79**(6): 901-913.
- [19] Viridis B, Rabaey K, Yuan Z G, *et al.* Electron fluxes in a microbial fuel cell performing carbon and nitrogen removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(13): 5144-5149.
- [20] He Z, Kan J J, Wang Y B, *et al.* Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3391-3397.
- [21] Li J, Fu Q, Liao Q, *et al.* Persulfate: A self-activated cathodic electron acceptor for microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(1): 269-274.
- [22] Singh V, Sharma A K, Kumari P, *et al.* Efficient chromium (VI) adsorption by *Cassia marginata* seed gum functionalized with poly(methylmethacrylate) using microwave irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(15): 5267-5276.
- [23] You S J, Zhao Q L, Zhang J N, *et al.* A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **162**(2): 1409-1415.
- [24] He Z, Angenent L T. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells[J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**: 2009-2015.
- [25] Rittmann B E, Hausner M, Löffler F, *et al.* A vista for microbial ecology and environmental biotechnology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(4): 1096-1103.
- [26] Rozendal R A, Hamelers H V M, Buisman C J N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5206-5211.
- [27] Bohannan E W, Huang L Y, Miller F S, *et al.* In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(3): 813-818.