# 剩余污泥为底物的微生物燃料电池处理含铜废水

梁敏<sup>1,2</sup>,陶虎春<sup>1,2\*</sup>,李绍峰<sup>3</sup>,李伟<sup>1,2</sup>,张丽娟<sup>1,2</sup>,倪晋仁<sup>2</sup>

(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<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup>的去除和阴极还原产物的性质.结果表明,Cu<sup>2+</sup>可作 MFC 的阴极电子受体,在外电路电阻为 1 000  $\Omega$ ,Cu<sup>2+</sup>浓度为6 400 mg/L的条件下获得的稳定输出电压为 0.478 V,最大输出功率为 536 mW/m<sup>3</sup>.应用 MFC 阴极可以 实现水中 Cu<sup>2+</sup>的去除,在外电路电阻为 0  $\Omega$ ,Cu<sup>2+</sup>浓度为1 000 mg/L的条件下,288 h 对 Cu<sup>2+</sup>的去除率达到 97.8%.阴极可以 实现水中 Cu<sup>2+</sup>的去除,在外电路电阻为 0  $\Omega$ ,Cu<sup>2+</sup>浓度为1 000 mg/L的条件下,288 h 对 Cu<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>被还原为 Cu<sub>2</sub>O,小部分 Cu<sup>2+</sup>以 Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> 的形式析出.阴极 还原力较强时,大部分 Cu<sup>2+</sup> 被直接还原为单质铜,极小部分 Cu<sup>2+</sup> 被还原为 Cu<sub>2</sub>O.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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>-Containing Wastewater by Microbial Fuel Cell with Excess Sludge as Anodic Substrate

LIANG Min<sup>1,2</sup>, TAO Hu-chun<sup>1,2</sup>, LI Shao-feng<sup>3</sup>, LI Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Li-juan<sup>1,2</sup>, NI Jin-ren<sup>2</sup>

(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<sub>4</sub> solution as the catholyte. The start up method, degradation of the anodic sludge, removal of the Cu<sup>2+</sup> and products on cathode were investigated in the study. The results of batch experiments showed that Cu<sup>2+</sup> can be used as cathodic electron acceptors, e. g. a stable voltage output of 0. 478 V and a maximum power density of 536 mW/m<sup>3</sup> were obtained at external resistance of 1 000  $\Omega$  and Cu<sup>2+</sup> concentration of 6 400 mg/L. The Cu<sup>2+</sup> contained in wastewater could be removed effectively by the MFC process, e. g. 97. 8% of Cu<sup>2+</sup> was removed in a MFC reactor at the end of 288 h with initial Cu<sup>2+</sup> concentration of 1 000 mg/L and external resistance of 0  $\Omega$ . The cathodic products depended on cathodic reducibility, most of Cu<sup>2+</sup> was deposited as Cu<sub>2</sub>O and a small part as Cu<sub>4</sub> (OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup> , and the stability of exoelectrogenic bacteria is bacteria in sludge and accomplish Cu<sup>2+</sup> -containing wastewater treatment and copper recovery simultaneously.

Key words: microbial fuel cell(MFC); excess sludge; Cu<sup>2+</sup>-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<sup>[1,2]</sup>.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<sup>[3~6]</sup>. 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<sup>[7~9]</sup>,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<sup>[10,11]</sup>,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.

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)

收稿日期:2010-02-04;修订日期:2010-05-04

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

<sup>\*</sup> 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)<sup>[12]</sup>和微生物电解(microbial electrolysis cell,MEC)制氢产甲烷<sup>[13,14]</sup>等,但还鲜见利用 MFC 处理含铜废水回收金属铜的报道.以 Cu<sup>2+</sup>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<sup>[15~17]</sup>、 氮氧化物<sup>[18~20]</sup>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sup>[21,22]</sup>和高锰酸钾<sup>[23,24]</sup>等. Cu<sup>2+</sup>转化为 Cu 这个还原反应过程的理论氧化还原 电位为 0.337V,以葡萄糖为底物时阳极理论电位约 为 -0.428 V<sup>[25]</sup>,则电池电动势约为 0.765 V,可见 以 Cu<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>的电还原.

本研究以 CuSO<sub>4</sub> 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1L.经过预 处理的质子交换膜(Nafion<sup>™</sup>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 ([Na,HPO<sub>4</sub>]=2.75 g/L; [NaH,PO<sub>4</sub>]=4.22 g/L;



microbial fuel cell

[NaCl]=2.93 g/L)作为阴极溶液,曝入空气. 启动 期(M1为24h;M2为96h)结束后停止曝气,将阴 极缓冲溶液更换为1000 mL [ $Cu^{2+}$ ]=6400 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[ $Cu^{2+}$ ]=6400 mg/L CuSO<sub>4</sub>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<sup>3</sup>):

$$P = \frac{U^2}{RV} \times 10^3 \tag{1}$$

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

MFC 产电总量 Q 按下式求得:

$$Q = \int_{0}^{t_{\rm b}} I \mathrm{d}t = \int_{0}^{t_{\rm b}} \frac{U}{R} dt$$
 (2)

式中 / 为 MFC 的输出电流值(A),*R*、U 同上,*t*<sub>b</sub>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<sup>2+</sup>] = 6400 mg/L CuSO4 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 CuSO₄ 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6 400 mg/L的 CuSO4 模拟废 水 输出电压立即升高至 0.478 V 并保持稳定. MO 作为 M1 和 M2 的对照, 阳极液不加入微生物,将 CuSO₄模拟废水加入 M0 阴极室后,其输出电压仍 为0V,可见加入CuSO₄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 $\Omega$ 的固定电阻更换为变阻 箱(10~900000),采用稳态放电法测得二者最大 功率密度分别为 367 mW/m<sup>3</sup>和 536 mW/m<sup>3</sup>.



Fig. 2 Voltage curves of M1 and M2



示. 从图 3 可见, M0 阳极液中 Cu<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 浓度在 24 h 仅升高至 1.07 mg/L. M1 和 M2 中 Cu<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 在浓度差的作用下向阳极室的扩 散<sup>[26]</sup>. 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<sup>2+</sup>的扩散作用较弱而导致其阳极污泥 中 Cu<sup>2+</sup>浓度较 M2 高. M1 阳极污泥中的 Cu<sup>2+</sup> 对微 生物产生抑制作用 进而影响其产电性能低于 M2.



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 8 177 mg/L降低至6 654 mg/L,去除率为 18.6%;而 M2 阳极污泥的 TOC 值则由初始的7 890 mg/L降低 至6 091 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 >6 000 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 24 h 后将磷酸缓冲溶液更换为 CuSO<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>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 240 h 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<sup>2+</sup>的显著毒害 作用.



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<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> 模拟废水的处理效果,结果如图 5 所示. CuSO<sub>4</sub> 模拟废水经过 288 h 的停留时间后,M1 与 M2 阴极处理对 Cu<sup>2+</sup>的去除率分别达到 7.8% 和 10.1%,Cu<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>的浓度和去除速率的变化 Fig. 5 Cu<sup>2+</sup> concentration curve and removal rate curve of the catholyte in M1 and M2

定洗脱液 Cu<sup>2+</sup>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
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 2 $\theta$  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<sub>2</sub>O)的特征衍射峰一致;在 2 $\theta$ 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[Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>]的特征衍射峰一致;可确定 M1 阴极板上蓝绿色沉积物为 Cu<sub>2</sub>O 与 Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>的混合物.同样方法确定 M2 阴极板 上砖红色沉积物均为 Cu<sub>2</sub>O. M1 和 M2 质子交换膜 上沉积物的衍射谱线相同,均在  $2\theta$  为  $12.7^{\circ}$ 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 [Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>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 Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>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  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ 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<sup>2+</sup>作为 MFC 阴极电子受体 的可能,但未能将 Cu<sup>2+</sup>还原为铜单质.分析其原因 在于使用1 000Ω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<sup>2+</sup>还原为单 质铜的需要. Bohannan 等<sup>[27]</sup>在电沉积法制备 Cu/ Cu<sub>2</sub>O 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.





#### 2.5 单质铜的回收

将 M3 的外电路电阻设为 0 $\Omega$ , 阴极 CuSO<sub>4</sub> 溶液 浓度降至1 000 mg/L, 提高电子/电子受体的比例, 进行 Cu<sup>2+</sup>的还原试验,结果如图 7 所示. 反应开始 后阴极溶液中 Cu<sup>2+</sup>下降较快,192 h 后阴极溶液中 Cu<sup>2+</sup>浓度降至 68.8 mg/L,去除率达到 93.3%,最高 去除速率达到 10.7 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 mg/h ,试验结束的最终去除率为 97.8%.





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 2 $\theta$  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 2 $\theta$  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<sub>2</sub>O.进一步试验测得,阴极板上铜元 素含量为 842.6 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

)

32 卷

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<sup>-5</sup> mol/h和1.84 × 10<sup>-5</sup> 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<sup>2+</sup>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  $Cu(OH)_2$ 并吸附到阴极板上,进而与溶液中的  $CuSO_4$ 反应生成  $Cu_4(OH)_6SO_4$ [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)].

$$Cu^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$$
(1)

$$3 \operatorname{Cu(OH)}_{2} + \operatorname{CuSO}_{4} \longrightarrow \operatorname{Cu}_{4}(OH)_{6} \operatorname{SO}_{4}$$
(2)

$$2 \operatorname{Cu}^{2+} + 2\operatorname{H}_2O + 2e^{-} \longrightarrow \operatorname{Cu}_2O + \operatorname{H}_2O + 2\operatorname{H}^+$$

 $Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$ (3)
(4)

#### 4 结论

(1) Cu<sup>2+</sup> 可作 MFC 的阴极氧化剂;直接以剩余 污泥为阳极底物,以 CuSO<sub>4</sub> 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 Ω,Cu<sup>2+</sup>浓度为6 400 mg/L的条件下获得的稳定输 出电压为 0.478 V,最大输出功率为 536 mW/m<sup>3</sup>.

(2)应用 MFC 阴极可以实现水中 Cu<sup>2+</sup>的去除;
 例如,在外电路电阻为 0Ω,Cu<sup>2+</sup>浓度为1 000 mg/L
 的条件下,288 h 对 Cu<sup>2+</sup>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  $Cu_4$  (OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup>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 electrocoagulationelectroflotation 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 nethane 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<sup>6+</sup> 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 rutilecatalyzed 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] Virdis 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 , Loffler 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/Cu<sub>2</sub>O layered nanostructures [J]. Langmuir, 1999, 15(3): 813-818.