

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.005

植物阴极-沉积型微生物燃料电池处理含铬废水

吴 卿, 马梦醒, 李倩男, 刘洁琼, 彭 森
(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 应用植物阴极-沉积型微生物燃料电池(PC-SMFC)系统处理含铬废水及沉积物,探究了阴极材料和植物对PC-SMFC系统去除污染物效果及产电性能的影响。结果表明,以不锈钢网为阴极集电装置、菖蒲为植物的PC-SMFC装置的处理效果最佳,当上覆水 Cr^{6+} 初始浓度为108.14 mg/L、COD初始浓度为978 mg/L时,可获得的最大输出电压和输出功率密度分别为0.499 0 V和14.87 mW/m²,对上覆水中COD、 Cr^{6+} 的去除率分别为93.66%和99.29%,对沉积物中有机质和 Cr^{6+} 的去除率分别为15.69%和79.11%,对总铬的固定率为65.33%。经PC-SMFC系统处理后,各装置沉积物中生物有效态铬向较为稳定的铁锰结合态和残渣态铬转化,即PC-SMFC对稳定沉积物中的铬具有促进意义。

关键词: 植物阴极-沉积型微生物燃料电池; 含铬废水; 底泥; 阴极材料

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0027-09

Plant Cathode-Sediment Microbial Fuel Cell for Restoration of Chromium-containing Wastewater

WU Qing, MA Meng-xing, LI Qian-nan, LIU Jie-qiong, PENG Sen
(School of Environmental Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: This paper applied the plant cathode-sediment microbial fuel cell (PC-SMFC) system to treat chromium-containing wastewater and sediment, and investigated the effects of cathode materials and plants on the pollutants removal performance and power generation capacity of the PC-SMFC system. The PC-SMFC with cathode current collector of stainless steel mesh and plant of calamus showed the best treatment performance. When the initial concentration of Cr^{6+} and COD in the overlying water was 108.14 mg/L and 978 mg/L, the maximum output voltage and power density were 0.499 0 V and 14.87 mW/m², respectively. The removal rates of COD and Cr^{6+} in the overlying water were 93.66% and 99.29% respectively, the removal rates of organic matter and Cr^{6+} in the sediment were 15.69% and 79.11% respectively, and the fixation rate of total chromium was 65.33%. After treatment by the PC-SMFC system, the bioavailable chromium in the sediments of each system was transformed into stable Fe-Mn binding state and residual chromium, meaning that PC-SMFC promoted the stabilization of chromium in the sediment.

Key words: plant cathode-sediment microbial fuel cell; chromium-containing wastewater; sediment; cathode material

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07203-009)

通信作者: 吴卿 E-mail: wuq@tju.edu.cn

Cr^{6+} 为吸入性极毒物,且不可降解,对环境有持久危险性,人类如果长期暴露在 Cr^{6+} 环境中会引起皮炎、肿瘤、肝肾损害等疾病^[1]。 Cr^{6+} 主要通过电镀、冶金、皮革和染料制造等行业废水的排放进入水生环境。目前常见的 Cr^{6+} 处理方法以吸附法和化学沉淀法为主^[2],但吸附法存在吸附剂产生二次污染、吸附后分离困难等缺点,且消除 Cr^{6+} 危害的关键是将其转化为低毒的 Cr^{3+} ,而吸附法无法实现此转化^[3];化学沉淀法的混凝过程由于需要添加大量化学物质亦会导致污泥的二次污染问题^[4]。

微生物燃料电池(MFC)在阳极聚集的微生物降解有机物,产生电子和质子,电子传递到阴极与电子受体发生还原反应。研究表明, O_2 、 NO_3^- 、 MnO_4^- 、 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等都可以作为电子受体^[5]。如果在MFC阴极引入污染物作为电子受体,不仅可以降低MFC的运行成本,而且可以回收金属资源和电力能源,提高废水处理效益。因此,使用MFC技术处理一些具有高氧化还原电位的污染物具有较好的发展前景。理论上 Cr^{6+} 可以被认为是阴极中的终端电子受体,同时可以从MFC获得电能^[6],目前已有许多学者在这方面进行了研究^[7-9]。

目前利用MFC处理含铬废水的研究大多以双室MFC为主,但已有研究表明,在24 h的操作中膜的结垢是不可避免的^[10],因此采用双室MFC处理含铬废水既大大增加了成本,又无法持续应用。相较于双室MFC,沉积型微生物燃料电池(SMFC)采用无膜装置,搭建简便、成本低廉,更具开发价值,而且SMFC将阳极嵌在厌氧沉积物中,对上覆水和沉积物可以同步控制,在一定程度上弥补了化学沉淀法的缺陷。另有研究表明,植物在MFC处理含铬废水中的作用不可忽视,用狼尾草搭建的植物微生物燃料电池可去除土壤中35%的铬,其中植物吸收的铬占95%^[11]。为此,笔者构建了新型植物阴极-沉积型微生物燃料电池(PC-SMFC)耦合系统来处理模拟含铬废水,探究阴极的集电装置材料(碳毡、碳刷、不锈钢网)和植物(菖蒲、千屈菜)对PC-SMFC处理废水及沉积物效果和产电性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

采集天津大学北洋园校区人工湖底泥作为实验装置中的沉积物,拣出碎石、落叶等杂物后搅拌

均匀备用。实验用水为人工模拟废水,以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为 Cr^{6+} 的来源。工业含铬废水中铬含量变化较大(2~200 mg/L),本实验第1阶段的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度为136.54 mg/L(Cr^{6+} 浓度为46.42 mg/L),第2阶段的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度为273.07 mg/L(Cr^{6+} 浓度为108.14 mg/L)。在废水中加入电池所需营养液,包括:葡萄糖(0.937 5 g/L)、 KH_2PO_4 (0.001 g/L)、 K_2HPO_4 (0.001 g/L)、 NH_4Cl (0.05 g/L)、 NaCl (0.5 g/L)、 CaCl_2 (0.003 g/L)、 NaHCO_3 (0.05 g/L)、微量元素,为避免硫酸盐还原和硫化物还原非生物铬,在阴极添加 MgCl_2 (0.003 g/L)以替代 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[12]。

实验地点位于华北地区,冬季气温低,植物一般优先选择净化效果好、生物量大、根系发达、适应性强、景观效果佳的耐寒纤维束植物。经调研及前期实验研究^[13],选择菖蒲、千屈菜为供试植物,电池阳极选用石墨烯修饰的碳毡,碳毡面积设置为 100 cm^2 ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$),厚度为1 cm。电池阳极的碳毡与石墨烯按文献中的方法进行预处理^[14]。电池阴极由直径为3 mm、长度为2~4 cm的活性炭和阴极集电装置组成,集电装置分别设置为碳毡($10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)、碳刷($3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 8\text{ cm}$)、不锈钢网($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$,10目,网丝粗0.32 mm)。

1.2 PC-SMFC的搭建与运行

实验系统由反应容器、沉积物、上覆水、植物、阴极、阳极、导线和电阻箱组成。PC-SMFC耦合系统见图1。以20 L的塑料桶作为反应容器(底部和顶部直径分别为25、30 cm,高为30 cm),底泥深10 cm,水深20 cm。取直径为17 cm、高为10 cm的多孔塑料盆,用于盛放阴极集电装置、活性炭及植物,阳极竖直埋在沉积物中。将塑料盆悬挂于上覆水中,阴、阳极中心距离为15 cm。阴极与阳极通过导线分别与电阻箱连接,电阻箱电阻为1 000 Ω 。

实验分两个阶段进行,第1阶段搭建4组装置,植物均为菖蒲,初始 Cr^{6+} 浓度为46.42 mg/L,其中装置1(S1-1)、装置2(S1-2)、装置3(S1-3)的阴极集电装置分别为碳刷、碳毡、不锈钢网,装置4(空白)中无阴极集电装置,电池保持开路。第2阶段一共搭建3组装置,阴极材料为第1阶段效果最优的不锈钢网,初始 Cr^{6+} 浓度为108.14 mg/L。其中,装置1(S2-1)的多孔塑料盆中无植物,装置2(S2-2)的植物采用菖蒲,装置3(S2-3)的植物采用千屈菜。每阶段实验的其他条件保持一致。在实验过程中,除

定期添加自来水以补充蒸发的水分外,不添加任何营养物质。装置构建好后,将其放置于室温(20℃)下运行,光照度为2700 lx,光暗周期为10 h/14 h。

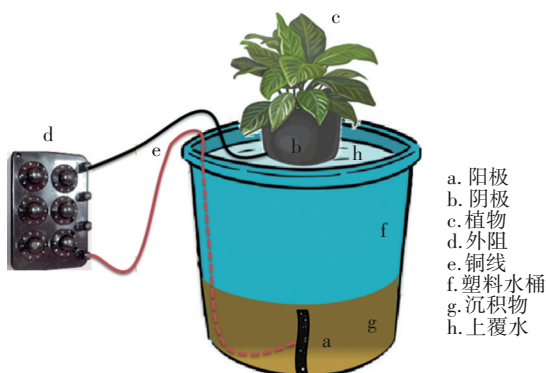


图1 PC-SMFC装置

Fig.1 Schematic diagram of PC-SMFC device

1.3 测定指标及分析方法

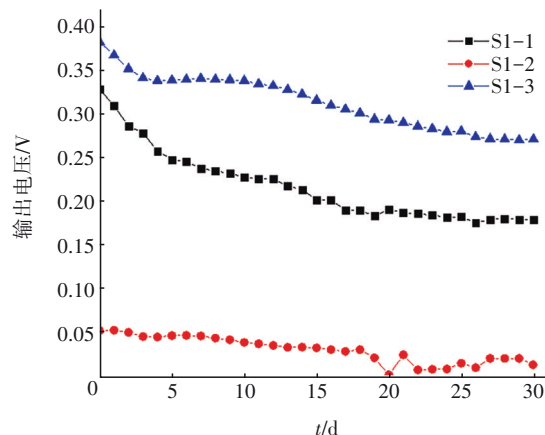
将数据采集器的2个输入端口连接到PC-SMFC耦合系统的两极,数据采集器通过USB接口连接到计算机上,以此对系统产生的电压进行在线自动采集,输出电压每隔600 s自动采集一次。实验开始及结束时对沉积物和植物进行采样;每2 d对上覆水进行采样。沉积物中的测定指标有总铬、 Cr^{6+} 、有机质、铬形态,其中,有机质:以烧失量表示,采用灼烧减量法进行测定;总铬:经消解后使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定; Cr^{6+} :经消解后,按EPA-7196A方法进行测定;铬形态:采用连续顺序提取法提取后,采用ICP-OES进行测定。上覆水中的测定指标有 Cr^{6+} 和COD,其中COD使用哈希试剂测定(重铬酸钾法)。植物中的测定指标为总铬含量,测定方法同上。

2 结果与讨论

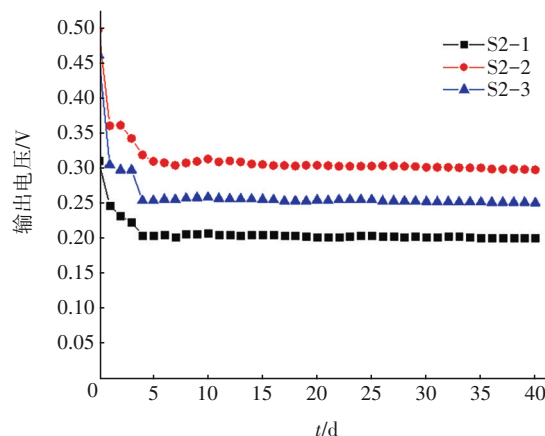
2.1 PC-SMFC耦合系统的产电特性

图2(a)为第1阶段3组PC-SMFC装置运行30 d时的输出电压情况。系统启动后,实验装置S1-1、S1-2、S1-3就分别获得了0.328 9、0.052 7、0.382 8 V的初始电压,随着上覆水中 Cr^{6+} 的不断消耗,输出电压逐渐下降,之后稳定在一定范围内波动。在运行的30 d内,S1-1、S1-2、S1-3的平均电压分别为0.218 0、0.030 9、0.314 3 V,可以看出,S1-1和S1-3的输出电压明显高于S1-2,即作为阴极集电装置的性能来说,不锈钢网最优,碳刷次之,碳毡效果较差。阴极材料会显著影响生物阴极的性能,其需要

具有高的氧化还原电位,易于捕获质子,在氧还原和生物膜形成中起着至关重要的作用,而碳基材料具有较高的过电位,增加了电子传递内阻^[15],因此S1-3组性能最佳。



a. 第1阶段



b. 第2阶段

图2 PC-SMFC系统的输出电压变化

Fig.2 Output voltage change of PC-SMFC systems

图2(b)为第2阶段3组耦合系统运行40 d时的输出电压情况。可知,系统启动后,S2-1、S2-2、S2-3装置就分别获得了0.310 9、0.499 0、0.461 4 V的初始电压,之后的变化趋势与第1阶段呈现一致性,而且第2阶段的电压下降趋势更为明显,可能是因为第2阶段上覆水中的 Cr^{6+} 浓度较高, Cr^{6+} 去除过程中在阴极形成了较多的阴极垢^[16],增大了电池内阻,使得输出电压明显下降。在0~40 d内,S2-1、S2-2、S2-3的平均电压分别为0.208 6、0.312 8、0.262 6 V,可以看出,有植物的耦合系统获得的输出电压要高于无植物的系统,有研究检测到PMFC系统中存在昼夜电流密度的轻微波动,意味着植物的光合作用活动将渗出物释放到根际,从而增加了

微生物活动,并改善了电流产生^[9]。

图3(a)为第1阶段3组PC-SMFC耦合系统的极化曲线与功率密度曲线。由各组的极化曲线可以得出,S1-1、S1-2、S1-3的内阻分别为1 590.29、2 095.26、754.91 Ω 。这与Ali等人^[7]的研究结果一致,他们的研究表明,与碳刷(73.86 Ω)、碳毡(113.66 Ω)相比,碳布(7.52 Ω)较小的电阻极大地有利于MFC中 Cr^{6+} 的还原。由此可知,S1-2组的碳毡显著增大了电池内阻,由此影响了电池性能。3组装置可获得的最大输出功率密度分别为2.07、0.89、4.79 mW/m^2 ,即S1-3组的不锈钢网集电性能最佳,由此可获得较高的电池输出功率。

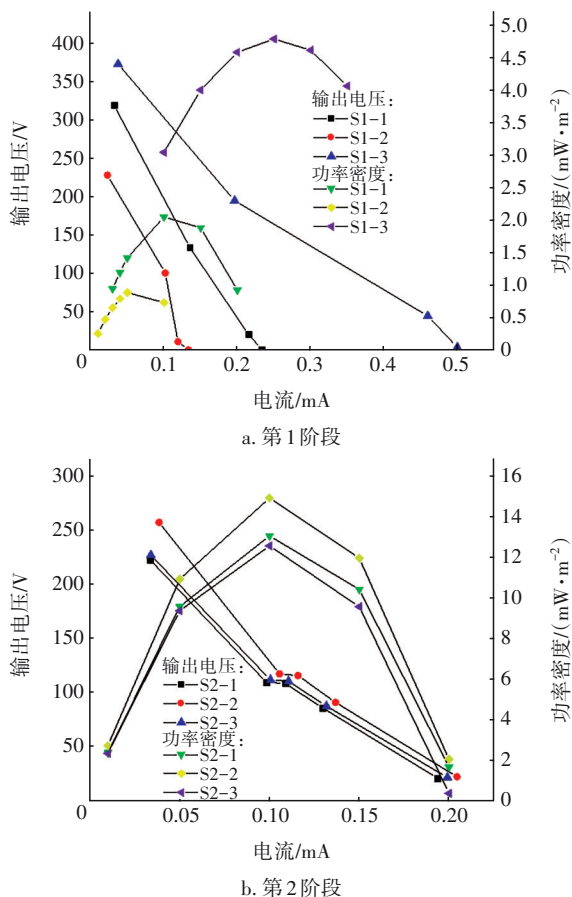


图3 PC-SMFC系统的极化曲线和功率密度曲线

Fig.3 Polarization curve and power density curve of PC-SMFC systems

图3(b)为第2阶段3组耦合系统的极化曲线与功率密度曲线。分析各组极化曲线可得出,S2-1、S2-2、S2-3的内阻分别为1 217.01、1 383.24、1 232.39 Ω 。S2-1的内阻最小,由此可知植物的存在增大了电池内阻,但是3组的电压输出情况却与

此相反,即电池欧姆电阻并非电池性能的决定因素,可能是植物的存在为微生物提供了良好的附着条件,而微生物的存在使得电荷转移电阻降低,从而提高了电池性能^[17]。有研究表明,生物阴极MFC提高的氧化还原电位,导致细菌和电极之间的电子转移更快,这也有助于功率输出和 Cr^{6+} 还原^[18]。而3组装置可获得的最大输出功率密度分别为13.01、14.87、12.52 mW/m^2 ,均高于Zhao等人^[19]搭建的以鸢尾为植物的人工湿地耦合MFC获得的最高功率密度(7.432 mW/m^2)。综上可知,菖蒲相较于千屈菜更适合作为PC-SMFC耦合系统的植物。

2.2 上覆水中 Cr^{6+} 和COD的去除效果

2.2.1 阴极材料对污染物去除效果的影响

第1阶段4组耦合系统的上覆水中 Cr^{6+} 浓度随时间的变化情况如图4(a)所示。第1阶段上覆水中的 Cr^{6+} 初始浓度为46.42 mg/L ,运行10 d后,作为对照的开路装置(空白)对 Cr^{6+} 的去除率为95.08%,这可能是缘于阴极处活性炭的吸附作用。与空白装置相比,3组闭路装置对上覆水中 Cr^{6+} 的去除效果更优,运行10 d后对 Cr^{6+} 的去除率分别为99.91%、98.68%、99.97%,出水 Cr^{6+} 浓度均达到了《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)的要求。在第10~30天,上覆水中的 Cr^{6+} 浓度一直低于排放标准限值,并未出现 Cr^{6+} 重新释放现象。通过计算可得, Cr^{6+} 降解速率随着上覆水中 Cr^{6+} 浓度的降低而降低, Cr^{6+} 浓度曲线呈现凹型下降趋势。在实验初期(0~2 d),各组装置的 Cr^{6+} 降解速率排序为S1-2>S1-1>S1-3>空白组, Cr^{6+} 降解速率分别为12.76、11.64、9.96、5.21 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$,S1-2的 Cr^{6+} 降解速率最大,该组的集电装置使用碳毡,吸附能力较碳刷和不锈钢网更强,因此实验初期对上覆水中的 Cr^{6+} 吸附较多。在3~8 d,各组装置的 Cr^{6+} 降解速率排序为S1-3>S1-1>S1-2>空白组,这与各组的电压输出情况一致,此时上覆水中 Cr^{6+} 的去除主要依靠电池的电化学还原作用。

第1阶段4组装置上覆水中COD浓度随时间的变化如图4(b)所示。3个实验组对上覆水中COD的去除效果均优于空白组,说明植物和微生物燃料电池有利于上覆水中COD的去除。S1-3和S1-1对COD的去除效果相近,运行18 d后,上覆水中的COD浓度均稳定在30 mg/L 以下,处理效果明显好于S1-2及空白组,S1-3对COD的去除效果略优于S1-1。在0~18 d内,S1-1、S1-2、S1-3和空白组对

COD 的去除率分别为 96.66%、70.88%、97.49%、65.99%,这与它们的电压输出情况一致。

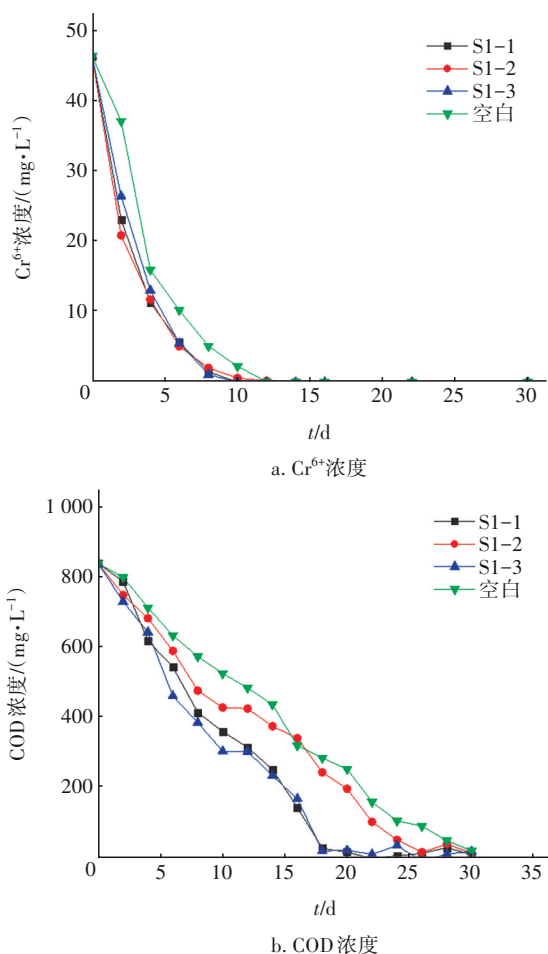


图4 第1阶段各组装置上覆水中 Cr^{6+} 和COD浓度的变化
Fig.4 Change of Cr^{6+} and COD concentrations in overlying water of each device in the first stage

2.2.2 植物对污染物去除效果的影响

第2阶段3组装置上覆水中 Cr^{6+} 浓度随时间的变化情况如图5(a)所示。上覆水中的 Cr^{6+} 初始浓度为108.14 mg/L,各实验组对 Cr^{6+} 的去除效果均较为显著,去除效果呈现为 $\text{S2-2} > \text{S2-3} > \text{S2-1}$,在第29天, S2-1 、 S2-2 、 S2-3 装置对 Cr^{6+} 的去除率分别为98.89%、99.29%、99.10%。在第5天,3组装置的 Cr^{6+} 降解速率均达到最大,分别为4.03、5.86、5.21 mg/(L·d)。S2-2对 Cr^{6+} 的降解速率最大、去除效果最好,这与该组的输出电压最高有关。

第2阶段3组装置上覆水中COD浓度随时间的变化情况如图5(b)所示。可以看出,3组装置对上覆水中COD的去除效果相近。上覆水中的COD浓度在实验初期存在小幅波动,且有植物装置的波动

幅度较无植物装置的要大,COD浓度的波动可能是沉积物向上覆水中释放有机物质导致的^[20-21]。S2-2的COD去除效果略优于S2-3,且有植物的两个实验组略优于无植物的S2-1。在实验的40 d内,S2-1、S2-2和S2-3装置的COD去除率分别为90.90%、95.19%和93.66%。

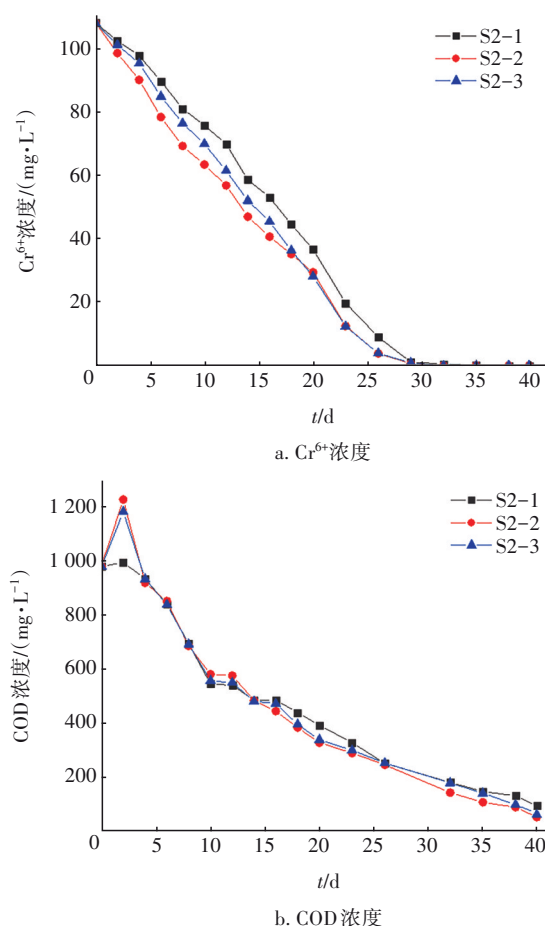


图5 第2阶段各组装置上覆水中 Cr^{6+} 和COD浓度的变化
Fig.5 Change of Cr^{6+} and COD concentrations in overlying water of each device in the second stage

2.3 沉积物中总铬、 Cr^{6+} 、有机质的去除效果

2.3.1 阴极材料对污染物去除效果的影响

图6(a)和(b)分别为第1阶段4组装置运行30 d后沉积物中总铬及 Cr^{6+} 含量的变化情况。可以看出,运行30 d后各装置沉积物中的 Cr^{6+} 含量均有所减少,总铬含量均有增加,空白、S1-1、S1-2及S1-3装置的 Cr^{6+} 去除率分别为19.40%、74.82%、34.44%、73.59%,总铬含量的增加率分别为141.68%、47.39%、65.86%、37.30%。即上覆水中的 Cr^{6+} 被还原后有一部分会被沉积物吸附,而沉积

物中的本底 Cr^{6+} 可利用阳极产生的电子进行还原, 从而导致沉积物中的 Cr^{6+} 含量降低。S1-1 和 S1-3 组均获得了较高的 Cr^{6+} 去除率, 其中 S1-3 组的总铬含量增加最少, 推测与其较高的电压输出有关。而各闭路实验组中的总铬含量增加率远低于空白组, Cr^{6+} 去除率均高于空白组, 说明 PC-SMFC 耦合系统对沉积物中的 Cr 元素有较好的还原和转化作用。

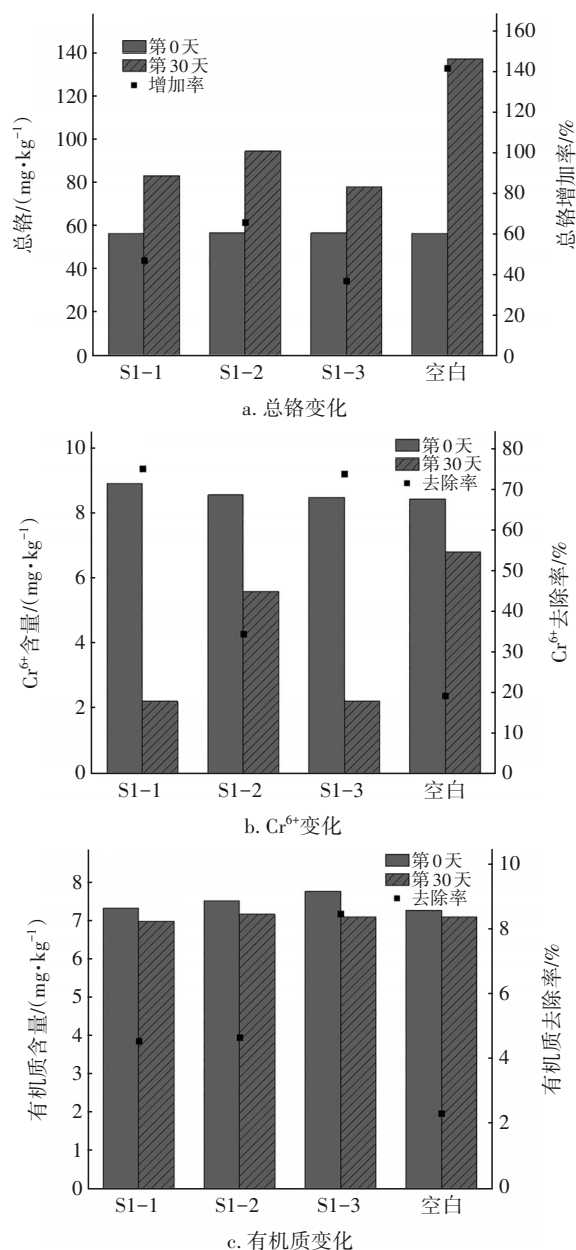


图6 第1阶段沉积物中总铬、 Cr^{6+} 、有机质含量的变化

Fig.6 Change of total chromium, Cr^{6+} and organic matter content in sediment in the first stage

图6(c)为第1阶段4组耦合系统运行30 d后沉积物中有机质含量的变化情况。可以看出, 各组沉

积物中的有机质含量减少差别不大, 空白、S1-1、S1-2、S1-3 组的有机质去除率分别为 2.35%、4.57%、4.68%、8.48%。各实验组的有机质去除率都高于空白组, 即 PC-SMFC 能起到防止沉积物中的有机质向上覆水中释放的作用, 其中 S1-3 组的有机质去除率最高。沉积物中的有机质主要在电池阳极伴随着电流的产生被分解, 其消耗量与产电量呈正相关^[22], 因此 PC-SMFC 装置对底泥中有机质的去除效果与电池的产电规律具有一致性。

生物可利用铬(包括水溶性铬和可交换铬)是表征铬污染生物毒性的重要参数。重金属的水溶态和离子交换态在土壤中最不稳定, 对生物和生态环境的毒性也最大, 它们容易被植物吸收, 也容易被其他化学物质吸附或反应而转化为其他形态。土壤中碳酸盐结合态重金属的含量容易受到土壤系统和周围环境 pH 的影响。当土壤 pH 降低时, 与碳酸盐结合的重金属很容易转化为水溶态重金属, 从而增加了毒性。残留状态的重金属与土壤结合最紧密、活性最小、毒性最小, 几乎不能被植物吸收, 一般的提取剂和提取方法无法从土壤中提取。在第1阶段的原始沉积物中, 各形态铬含量排序为: 有机结合态(43.47%)>铁锰结合态(28.34%)>残渣态(12.73%)>碳酸盐结合态(8.77%)>水溶态(6.36%)>交换态(0.33%), 铬主要以有机结合态存在。经过耦合系统30 d的处理后, 在沉积物中总铬含量增加的情况下, 水溶态和交换态有向其他稳定形态的铬转化的趋势, 且水溶态铬几乎全部转化为其他稳定形态的铬, S1-1、S1-2、S1-3、空白组的水溶态铬占比分别减少为 0.35%、0.27%、0.42%、1.20%。经过处理后, 各装置沉积物中的有机结合态铬含量均有不同幅度的减少, 分别降至 5.31%、13.44%、5.76%、24.45%; 而铁锰结合态铬含量则有增有减, 分别为 37.62%、22.80%、36.89%、19.78%。各装置沉积物中的残渣态铬含量相比初始沉积物(12.73%)均大幅增加, 分别为 55.27%、62.35%、55.12%、53.64%, 这种形态是沉积物中较为稳定的铬形态, 而易于重新释放的可交换态铬和水溶态铬含量相比初始沉积物来说均有减少, 说明 PC-SMFC 对于稳定沉积物中的铬元素具有较好的作用。

2.3.2 植物对污染物去除效果的影响

第2阶段3组装置运行40 d后沉积物中总铬、

有机质及 Cr^{6+} 含量的变化与第1阶段相似,运行40 d后,各组沉积物中的 Cr^{6+} 含量均有降低,总铬含量均有增加。S2-1、S2-2及S2-3的 Cr^{6+} 去除率分别为46.60%、79.11%、69.06%,总铬含量增加率分别为110.26%、65.33%、73.20%。在各实验组中,S2-2的 Cr^{6+} 去除率最高、总铬含量增加最少,S2-1则相反。有植物的实验装置S2-2与S2-3对沉积物中有机质的去除效果相似,且明显优于无植物的S2-1,3组装置对沉积物中有机质的去除率分别为5.64%、15.69%、14.49%。可见,植物对PC-SMFC系统沉积物中有机质有较好的去除效果,其中S2-3的有机质去除率最高,与输出电压情况一致,即菖蒲对提高PC-SMFC系统去除有机质的作用更为显著。

第2阶段的初始沉积物中,各形态铬含量的排序为:残渣态(38.98%)>铁锰结合态(31.66%)>有机结合态(18.31%)>碳酸盐结合态(4.71%)>可交换态(3.74%)>水溶态(2.60%),铬主要以残渣态形式存在。经过耦合系统40 d的处理后,与第1阶段沉积物中铬形态变化趋势相同,水溶态和交换态铬明显减少,几乎全部转化为其他稳定形态的铬,水溶态铬占比分别为0.77%、1.54%、0.77%,可交换态铬占比分别为0.49%、0.66%、0.58%。与第1阶段相似,经装置处理后,各组沉积物中有机结合态铬含量也不同幅度的减少,占比分别为11.69%、12.96%、12.18%。各装置沉积物中的总铬含量增加,有机结合态铬含量相比于初始沉积物有所减少,结合沉积物中有机质的减少情况来看,第2阶段沉积物中的有机质去除率明显低于第1阶段,因此有机结合态铬的减少可能是沉积物中的有机质被阳极微生物降解所致。各实验组铁锰结合态和残渣态铬较初始沉积物在占比和含量上均有所增加(分别为35.12%、35.32%、34.32%和46.32%、40.76%、45.98%)。因此,PC-SMFC对于稳定沉积物中的铬元素具有促进作用。

2.4 电池阴极的植物与活性炭中铬元素变化

第1阶段4组装置中阴极活性炭与植物的总铬含量如图7(a)所示,其中植物分为地上和地下两部分分别进行铬含量检测。可以看出,植物地上和地下部分的总铬含量均高于活性炭,表明植物对上覆水中铬元素的吸收作用更为显著。植物地下部分的总铬含量远高于地上部分,这与Guan等人^[11]的研究结果一致。S1-1、S1-2、S1-3三组植物吸收的铬

占上覆水中铬总量的比例分别为7.20%、6.54%、14.22%。对比活性炭中的总铬含量,S1-1组(115.90 mg/kg)、S1-2组(105.81 mg/kg)、S1-3组(119.82 mg/kg)均要高于空白组(88.61 mg/kg),且S1-3组的活性炭中总铬含量最高。已有多项研究表明^[23-25],在MFC系统中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 主要被吸附在阴极表面还原为氢氧化物态的 Cr^{3+} ,即 Cr^{6+} 被装置中的活性炭吸附后被还原,因此S1-3组的输出电压性能最好,其阴极活性炭对铬元素的吸附量也最高。

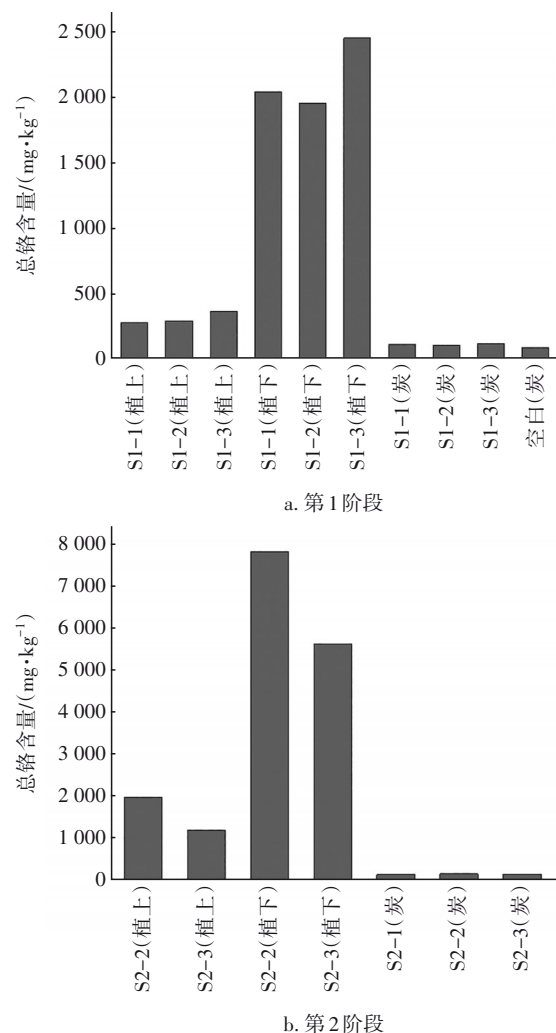


图7 阴极活性炭和植物中铬含量的变化

Fig.7 Change of chromium content in activated carbon and plant of cathode

第2阶段3组耦合系统中阴极活性炭与植物的总铬含量如图7(b)所示。可以看出,第2阶段与第1阶段呈现相似的规律,且此阶段植物的铬含量要高于第1阶段,这可能是由于第2阶段实验在初春进行,第1阶段实验在秋冬季进行,第2阶段的季节

更适于植物生长,因此对上覆水中铬元素的吸收作用更明显。S2-2和S2-3装置中植物吸收的铬占上覆水中铬总量的比例分别为15.82%与22.72%。可以看出,S2-2中的菖蒲较S2-3中的千屈菜能更有效地吸收上覆水中的铬。而且由于 Cr^{6+} 的高毒性,实验期间植物生长状况较差,千屈菜耐毒性较差,受影响更大。S2-3中的千屈菜对实验系统的辅助作用减小,因此要合理控制上覆水中 Cr^{6+} 的浓度。对比活性炭中的总铬含量,S2-2组(171.87 mg/kg)和S2-3组(166.62 mg/kg)均要高于S2-1组(156.36 mg/kg),这也与各组的输出电压规律一致。

3 结论

① 从产电性能来看,以不锈钢网作为阴极的S1-3装置产电性能最佳,当上覆水 Cr^{6+} 初始浓度为46.42 mg/L时,S1-3的内阻最小,为754.91 Ω ,可获得的最大输出功率密度为4.79 mW/m²。以菖蒲为植物的S2-2装置在上覆水 Cr^{6+} 初始浓度为108.14 mg/L时,可获得的最大输出功率密度为14.87 mW/m²,第2阶段中未种植植物的S2-1装置内阻最小,为1 217.01 Ω ,可知植物的存在增大了电池内阻,但是S2-1的输出电压最低,即电池欧姆电阻并非电池性能的决定因素,可能是植物的存在为微生物提供了良好的附着条件,而微生物的存在使得电荷转移电阻降低,从而提高了电池性能。

② PC-SMFC耦合系统对上覆水和沉积物中 Cr^{6+} 和有机质的去除效果与各装置的产电性能一致。在两个实验阶段中,以不锈钢网作为阴极的S1-3装置和种植菖蒲的S2-2装置对上覆水中 Cr^{6+} 及COD的去除效果最佳,对上覆水中 Cr^{6+} 的最大降解速率可达12.76 mg/(L·d),降解率均高于98%。两个实验阶段中,沉积物中的 Cr^{6+} 含量均有减少,总铬含量均有增加,并且各装置沉积物中生物有效态铬有向其他稳定形态铬转化的趋势。PC-SMFC对于稳定沉积物中的铬元素具有促进意义。

③ 综合来看,PC-SMFC系统中植物对上覆水中铬元素的吸收作用显著,且地下部分的总铬含量远高于地上部分。菖蒲较千屈菜更适合作为PC-SMFC系统中的植物,且其对上覆水中铬元素的吸收能力更强,对 Cr^{6+} 毒性的耐受性更好。

参考文献:

[1] WANG Q, ZHOU C, KUANG Y J, *et al.* Removal of

hexavalent chromium in aquatic solutions by pomelo peel [J]. *Water Science and Engineering*, 2020, 13(1): 65-73.

[2] YAN L, WU Y, PURANIK S, *et al.* Metals as electron acceptors in single-chamber microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269(10): 430-439.

[3] AZIMI A, AZARI A, REZAKAZEMI M, *et al.* Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2017, 4(1): 37-59.

[4] ILONA H, WOLFGANG C. Removal of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(1): 15-21.

[5] LI M, ZHOU S Q, XU Y T, *et al.* Simultaneous Cr(VI) reduction and bioelectricity generation in a dual chamber microbial fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1621-1629.

[6] SINDHUJA M, HARINIPRIYA S, BALA A C, *et al.* Environmentally available biowastes as substrate in microbial fuel cell for efficient chromium reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355: 197-205.

[7] ALI J, WANG L, WASEEM H, *et al.* FeS@rGO nanocomposites as electrocatalysts for enhanced chromium removal and clean energy generation by microbial fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123335.

[8] ZHANG T, HU L, ZHANG M, *et al.* Cr(VI) removal from soils and groundwater using an integrated adsorption and microbial fuel cell (A-MFC) technology [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1399-1405.

[9] HABIBUL N, HU Y, WANG Y K, *et al.* Bioelectrochemical chromium (VI) removal in plant-microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3882-3889.

[10] WANG H, SONG X, ZHANG H, *et al.* Removal of hexavalent chromium in dual-chamber microbial fuel cells separated by different ion exchange membranes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121459.

[11] GUAN C, HU A, YU C. Stratified chemical and microbial characteristics between anode and cathode after long-term operation of plant microbial fuel cells for remediation of metal contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 585-594.

[12] HUANG L, CHEN J, XIE Q, *et al.* Enhancement of hexavalent chromium reduction and electricity

- production from a biocathode microbial fuel cell [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2010, 33(8): 937-945.
- [13] 吴卿,付利娟,焦士埔,等. Plant-SMFC修复富营养化水体及底泥的效果研究[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(3): 16-21.
- WU Qing, FU Lijuan, JIAO Shipu, *et al.* Remediation of eutrophic water and sediment by Plant-SMFC [J]. *China Water and Wastewater*, 2020, 36(3): 16-21 (in Chinese).
- [14] 李斯哲. 基于石墨烯修饰电极的微生物燃料电池产电性能与机理[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
- LI Sizhe. Investigation of Graphene-based Materials Modified Electrodes for Improved Performance of Microbial Fuel Cell [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [15] 郑琳珊,张秀玲,李惠雨,等. 微生物燃料电池技术及其影响因素研究进展[J]. *精细化工*, 2021, 38(1): 1-8.
- ZHENG Linshan, ZHANG Xiuling, LI Huiyu, *et al.* Research progress on microbial fuel cell technology and its influencing factors [J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(1): 1-8 (in Chinese).
- [16] ERABEL B, FERON D, BERGEL A. Microbial catalysis of the oxygen reduction reaction for microbial fuel cells: a review [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(6): 975-987.
- [17] ZHOU J, LI M, ZHOU W, *et al.* Efficacy of electrode position in microbial fuel cell for simultaneous Cr(VI) reduction and bioelectricity production [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 141425.
- [18] SHUAI Z A, ZC B, AK A, *et al.* Elevated Cr(VI) reduction in a biocathode microbial fuel cell without acclimatization inversion based on strain *Corynebacterium vitrueruminis* LZU47-1 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(4): 3193-3203.
- [19] ZHAO C C, SHANG D W, ZOU Y L, *et al.* Changes in electricity production and microbial community evolution in constructed wetland-microbial fuel cell exposed to wastewater containing Pb(II) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139127.
- [20] TIAN L Q, YAN Z S, WANG C H, *et al.* Habitat heterogeneity induces regional differences in sediment nitrogen fixation in eutrophic freshwater lake [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145594.
- [21] LI X D, ZHANG Z Y, XIE Q, *et al.* Effect of algae on phosphorus immobilization by lanthanum-modified zeolite [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 276: 116713.
- [22] HONG S W, CHANG I S, CHOI Y S, *et al.* Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(12): 3029-3035.
- [23] 董全胜,赵庆良,于航,等. CaO₂促进MFC同步处理剩余污泥和六价铬废水的效能[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(6): 2387-2394.
- DONG Quansheng, ZHAO Qingliang, YU Hang, *et al.* Enhanced efficiency of the simultaneous treatment of sewage sludge and Cr(VI)-containing wastewater by CaO₂ in microbial fuel cell [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(6): 2387-2394 (in Chinese).
- [24] ZHANG B, FENG C, NI J, *et al.* Simultaneous reduction of vanadium(V) and chromium(VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 34-39.
- [25] TANDUKAR M, HUBER S J, ONODERA T, *et al.* Biological chromium(VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8159-8165.

作者简介:吴卿(1976-),女,河北石家庄人,博士,副教授,主要研究方向为污染环境生物修复技术。

E-mail: wuq@tju.edu.cn

收稿日期: 2022-07-23

修回日期: 2022-11-02

(编辑:刘贵春)