



无膜微生物燃料电池处理 含铜废水回收铜及其产电性能

刘维平, 印霞裴, 路娟娟, 梁国斌, 陈月美

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 常州 213001)

摘 要: 构建双室无膜折流板式微生物燃料电池, 研究双室无膜折流板微生物燃料电池的产电性能和废水处理, 在不需外部电源的情况下, 直接利用微生物燃料电池产生的电能处理阴极模拟含铜废水并回收铜。结果表明: 以乙酸钠为阳极底物, 以驯化后的活性污泥混合菌为阳极接种微生物, 以 Cu^{2+} 为阴极电子受体可成功启动无膜折流板微生物燃料电池, 最大功率密度为 31.3 mW/m^2 , 开路电压最高为 678.0 mV , Cu^{2+} 去除率为 99.6% ; 经 XRD 分析, 阴极板上的沉积物主要为单质铜, 双室无膜折流板微生物燃料电池可有效处理含铜废水并回收铜。

关键词: 微生物燃料电池; 含铜废水; 铜回收; 产电性能

文章编号: 1004-0609(2017)-03-0648-07

中图分类号: X703

文献标志码: A

含铜废水主要来自电镀加工、矿山开采、金属冶炼、印刷电路板制造等行业。含铜重金属废水对环境会产生巨大危害, 含铜重金属废水的处理及铜的回收利用已引起广泛关注。生物法处理含铜废水具有费用低、适应性强、无二次污染、可回收再利用等特点。罗丽卉等^[1]利用硫酸盐还原菌处理含铜废水, Cu^{2+} 去除率达到 99.9% 。KHAN 等^[2]采用人工湿地法去除工业废水中的重金属离子, Cu^{2+} 去除率为 48.3% 。电解法是一种较为成熟的含铜废水处理技术, 流程简单、操作方便、可直接回收金属铜, 但主要缺点是能耗高, 高浓度的含铜废水经电解后, 铜含量仍可能超过排放标准^[3], 在低浓度含铜废水的处理中受到一定限制^[4]。GAIKWAD 等^[5-6]利用离子交换法处理矿山含铜酸性废水。CORUH 等^[7]利用斜发沸石处理低浓度含铜废水, Cu^{2+} 去除率可达 $98.0\%\sim 99.0\%$; van NGHIEM 等^[8]采用 Dowex G-26 树脂处理铜浓度为 $500\sim 700 \text{ mg/L}$ 的含铜废水, 铜的吸附率达 99.6% 。崔春花等^[9]利用中空纤维更新液膜技术处理模拟含铜电镀废水, 出水中 Cu^{2+} 的含量低于 1.0 mg/L , Cu^{2+} 的去除率为 99.0% 。AZIZ 等^[10]以粗石灰石作滤床处理含 Cd、Cu 和 Ni 等重金属离子废水, 去除率 90.0% 。ROMERO 等^[11]利用钙质页岩中的方解石作为中和剂, 处理矿山酸性废水中的重金属。LI 等^[12]利用二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 作为重金属捕获剂, 当 DDTC 与 Cu 的质量比

为 $0.8\sim 1.2$ 时, Cu^{2+} 的去除率 99.6% 。龙来寿等^[13]采用间歇式固定床真空热解装置对废线路板进行真空热解前处理, 然后利用剪切破碎和气流分选方法对真空热解渣中的金属铜进行回收, 铜的总回收率为 99.86% 。LIANG 等^[14]研究高位阻 β -二酮从氨性蚀刻废液中萃取铜。仇丽娟等^[15]利用生物浸出的方法实现废覆铜板分选渣中残留铜的资源化, 铜浸出率 95% 以上, 生物法反应周期长, 且在反应过程中要严格控制外界的因素对微生物的影响。

微生物燃料电池 (Microbial fuel cell, MFC) 利用微生物的新陈代谢作用将化学能转化为电能, 目前的研究更多关注 MFC 的产电能力^[16-18]。牟姝君等^[19]研究了铜离子对 MFC 电能输出的影响。ZHANG 等^[20]研究了由质子交换膜构成的双室 MFC 对含铜废水处理的影响。目前 MFC 处理重金属废水的报道还不多, LI 等^[21]发现: 光照条件下, 26 h 内 Cr^{6+} 的去除率达到 97% 。ZHANG 等^[22]利用双室 MFC 处理含 V^{5+} 和 Cr^{6+} 的废水, 最大输出功率 970.2 mW/m^2 , 反应 240 h 后 V^{5+} 和 Cr^{6+} 的去除率分别为 67.9% 和 75.4% 。张永娟等^[23]构建了一个双瓶式 MFC, 最大电压 417.0 mV , 最大输出功率密度 44.2 mW/m^2 , Cu^{2+} 去除率为 59.8% 。梁敏等^[24]构建了双室 MFC 处理模拟含铜废水, 最大体积输出功率为 536.0 mW/m^3 , Cu^{2+} 的去除率达到 97.8% , 阴极板上沉积物是 Cu_2O 和 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, 没

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20131133)

收稿日期: 2016-03-28; 修订日期: 2016-08-20

通信作者: 刘维平, 教授, 博士; 电话: 0519-86953092; E-mail: weiping@jsut.edu.cn

有实现单质铜的回收。HEIJINE 等^[25]调节含铜溶液 pH 为 3, MFC 的最大体积输出功率 430.0 mW/m^3 , Cu^{2+} 的去除率 99.8%。

双室 MFC 利用微生物降解阳极室的有机废水, 将化学能转成电能的同时, 在阴极处理含铜重金属废水, 不仅实现了同时处理了两种不同类型的废水, 而且获得了电能, 利用 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, 在 MFC 阴极室实现 Cu^{2+} 的还原, 并回收金属铜。双室 MFC 膜的使用增加了 MFC 的成本, 基于此, 本文作者构建了双室无膜折流板 MFC, 以乙酸钠为阳极底物, 以驯化后的活性污泥混合菌为阳极接种微生物, 以 Cu^{2+} 为阴极电子受体, 以石墨棒为电极, 研究利用 MFC 产生的电能代替外部电源, 在阴极处理模拟含铜废水并回收铜, 探讨无膜折流板 MFC 的产电性能及其对含铜废水处理 and 铜回收的影响。

1 实验

1.1 实验装置

实验构建了双室无膜折流板式 MFC, 实验装置如图 1 所示。

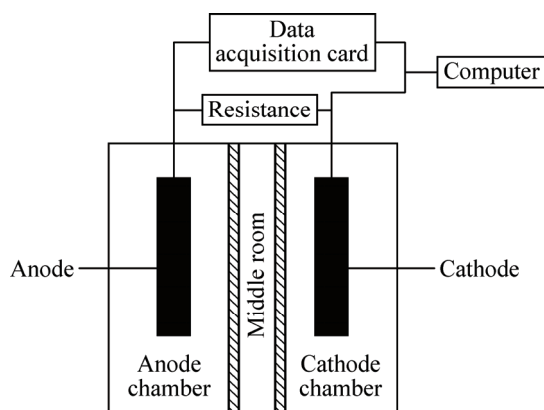


图 1 双室无膜折流板 MFC 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of baffled membraneless dual chamber MFC

双室无膜 MFC 反应器的阳极室和阴极室通过折流板构成的中间室相连, 阳极室和阴极室的尺寸均为 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, 用石墨棒作电极材料, 用铜导线连接阳极和阴极, 并接入 $0 \sim 9999 \Omega$ 电阻值可调的负载电阻箱。使用数据采集卡实时记录 MFC 不同负载下的电压和电流。

1.2 实验原料与过程

厌氧活性污泥: 接种污泥取自污水处理厂的二沉池, 将其过滤、沉淀后保存在厌氧环境下。通过显微镜观察, 厌氧活性污泥中的细菌主要有菌胶团和丝状细菌, 它们构成了活性污泥的骨架, 此外污泥中还有原生动物和后生动物等微型动物。细菌、微型动物以及其他微生物加上水中的悬浮物和一些溶解性物质混在一起, 形成了具有分解有机物能力的絮凝体, 即活性污泥。取回的厌氧活性污泥用培养液进行驯化, 培养液的组成: 蔗糖、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、硫酸铝、柠檬酸三铵、氯化钠、氯化铵、氯化镁、氯化钙。以驯化后的活性污泥混合菌为阳极接种微生物。

MFC 启动期底物组成: $4000 \text{ mg/L CH}_3\text{COONa}$, $1500 \text{ mg/L K}_2\text{HPO}_4$, $1500 \text{ mg/L KH}_2\text{PO}_4$, $450 \text{ mg/L NH}_4\text{Cl}$, 300 mg/L MgCl_2 , $50 \text{ mg/L C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 mg/L CaCl_2 , 底物与驯化后的厌氧活性污泥的体积比为 1:1, 阴极液为 1000 mg/L 的乙酸钠溶液, 启动完成并稳定后, 阴极液更换为模拟含铜废水。

1.3 评价方法

采用稳态放电法测得 MFC 的极化曲线, 在欧姆极化区拟合相应直线, 得到的斜率即为 MFC 的内阻。在不同外阻下得到的功率密度和电流密度做图即得到功率密度曲线。MFC 的电流密度 J_{an} (单位为 mA/m^2) 和功率密度 P_{an} (单位为 mW/m^2) 分别为

$$J_{\text{an}} = \frac{I}{A_{\text{an}}} \quad (1)$$

$$P_{\text{an}} = \frac{I^2 \cdot R_{\text{ext}}}{A_{\text{an}}} \quad (2)$$

式中: I 为电流值 (mA); A_{an} 为阳极有效面积 (m^2); R_{ext} 为外电路电阻 (Ω)。

采用 ICP-AES 分析阴极液中铜离子的浓度, 采用 X 射线衍射对阴极板上沉积物进行分析, 采用扫描电镜观察阴极铜粉的形貌。

2 结果与分析

2.1 MFC 的启动

将底物与驯化后的厌氧活性污泥按体积比 1:1 加入阳极室, 阴极室为 1000 mg/L 的乙酸钠溶液, 阳极液和阴极液的总量均为 300 mL 。电压降至 100 mV 以下时, 认为本次周期结束, 此时从阳极室排出 100 mL 阳极液, 利用催化密闭消解法测定其 COD 值, 并计

算 COD 去除率,同时加入 100 mL 新的营养液,开始下一个周期,如此反复运行几个周期使开路电压达到稳定值,每一周期结束后阳极液的 COD 去除率如表 1 所列。

表 1 COD 去除率

Table 1 Removal rate of COD

Cycle	Removal rate of COD/%
First	72.1
Second	74.6
Third	76.5
Fourth	77.4
Fifth	80.6
Sixth	82.3

从表 1 看出, COD 的去除率随着 MFC 运行时间的增加不断增加,到第五周期后稳定在 80%以上。由于厌氧菌接种到阳极室后,经过一段适应期在新的环境中生长,并吸收营养物质,在这个过程中,有机物被缓慢降解,随着微生物不断适应环境,细菌的生长繁殖速率不断增加, MFC 对有机物的降解能力不断增强。

MFC 启动期输出电压如图 2 所示。从图 2 中可以看出,反应开始时,由于微生物接触新的环境,好氧菌在厌氧环境下逐渐被淘汰,产电菌开始适应环境, MFC 输出电压较低,最高为 240 mV。在第二周期更换了一次营养液之后,开路电压小幅增加,最大为 290 mV; MFC 运行的第三周期,开路电压最高达到 380 mV。继续更换阳极基质,在 MFC 运行的第四周期,开路电压达到 560 mV,电压上升较快; MFC 运行到第五周期时,开路电压达到 620 mV;随着反应的进行,

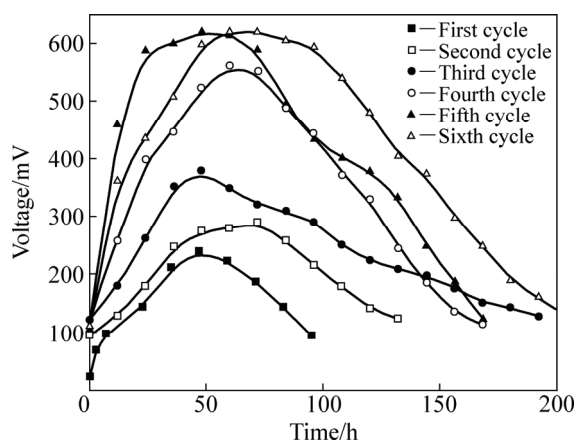


图 2 MFC 启动期输出电压

Fig. 2 Output voltage of MFC during start-up period

到第六周期, MFC 的最大开路电压基本稳定在 620 mV 左右, MFC 完成了启动过程。

2.2 产电性能

MFC 启动完成后,将阴极液中的乙酸钠溶液更换为 5000 mg/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 和 CuSO_4 溶液,对应的 MFC 装置分别命名为 M1、M2、M3,研究以 Cu^{2+} 为电子受体时 MFC 的产电性能, MFC 输出电压随时间变化情况如图 3 所示。

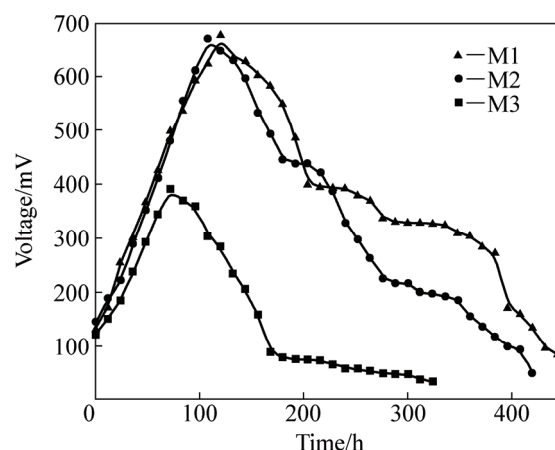


图 3 MFC 电压变化规律

Fig. 3 Voltage variation of MFC

MFC 启动后,阴极液更换为含铜模拟废水,由于营养物质足以供给微生物生长繁殖,细胞代谢活力增强,生长旺盛,细菌生长速率不断增大, MFC 产电迅速,电压上升较快。从图 3 看出, M1、M2 和 M3 分别经过 120、108 和 72 h 的反应,电压达到最大值,分别为 678、670 和 391 mV。反应持续一段时间后,由于底物被逐渐降解,代谢产物大量积累,产电菌群营养物质被逐渐消耗,电压逐渐减小,产电性能逐渐下降。图 3 表明, M1 和 M2 的电压变化规律接近, M3 的电压最低,说明不同的阴极液会影响 MFC 的产电能力。其原因与不同条件下 MFC 对有机物 COD 的去除能力不同有关,通过测定 COD 值,经计算得到的 M1、M2 和 M3 对应的有机物 COD 去除率分别为 80.9%、79.8%和 77.3%, M1 和 M2 的 COD 去除率很接近, M1 的去除率最高, M2 的略小。说明 M1 和 M2 微生物降解有机物的能力较强,更容易将底物的化学能转化成电能,产生的电子与质子更多,传递到阴极室,与阴极室的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 CuCl_2 溶液发生反应,产生较高的电压。M3 的 COD 去除率最低,说明相比 M1 和 M2,以 CuSO_4 为阴极液时,微生物更难降解有机物,将化学能转化成电能的效率较低,产生的电子

和质子较少, 导致电压偏低。

对 MFC 进行稳态放电试验, 测定其极化曲线, 如图 4 所示, 将极化曲线的欧姆极化区数据进行线性拟合, 所得斜率即为 MFC 的内阻。根据图 4 的极化曲线, 计算得出 M1、M2 和 M3 的内阻分别为 2975.2、5696.4 和 2762.1 Ω 。M3 的内阻最小, 而欧姆内阻小, 整个系统阻力越低, 输出功率就越高, 这点从图 5 可以得到证实, 从图 5 的功率密度曲线看出, M3 的功率密度高于 M1 和 M2 的, M3 的最大功率密度为 31.3 mW/m^2 , 是 M1 的 1.9 倍, M2 的 2.1 倍。

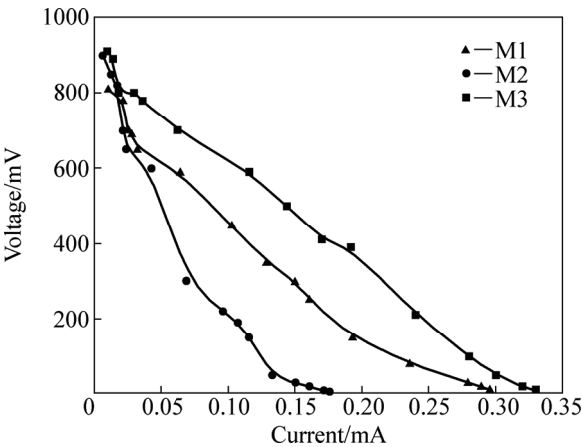


图 4 MFC 极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of MFC

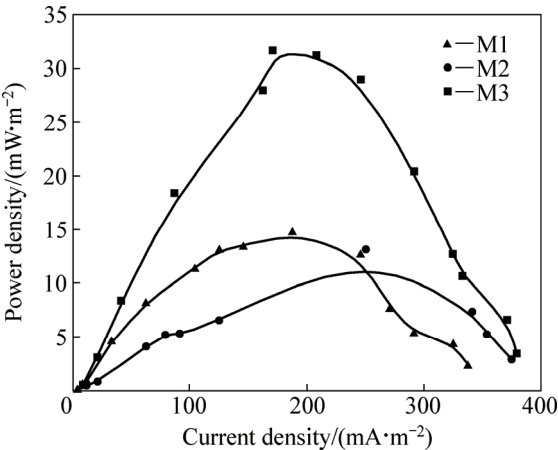


图 5 MFC 功率密度曲线
Fig. 5 Power density curves of MFC

2.3 Cu^{2+} 去除与铜回收

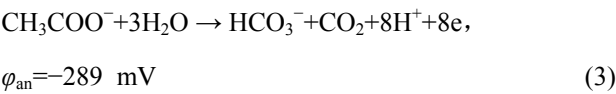
当 MFC 运行结束后, 考察了阴极液中 Cu^{2+} 的浓度和 Cu^{2+} 去除率, 结果如表 2 所列。

从表 2 可以看出, MFC 能有效去除阴极液中的 Cu^{2+} , 在微生物燃料电池中, MFC 阴极的主要作用是接受来自阳极释放的电子和质子, 其性能的好坏直接

表 2 阴极 Cu^{2+} 浓度及去除率

Table 2 Cathode Cu^{2+} concentration and removal rate		
MFC	Cathode Cu^{2+} concentration/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} removal rate/%
M1	27.1	99.5
M2	20.3	99.6
M3	61.7	98.8

决定 MFC 的输出效率。传统的 MFC 中, 主要以氧作为 MFC 的电子受体, 着重于提高氧化剂接受质子和电子的能力, 以乙酸盐为阳极底物, 阴极以 Cu^{2+} 为电子受体构成微生物燃料电池, 阳极反应为



阴极反应为



若以这两种物质分别作为 MFC 的阳极室和阴极室中的反应物, 则理论电压为 629 mV, 根据电化学原理, 反应可自发进行。可见以乙酸盐为阳极底物时, Cu^{2+} 为 MFC 阴极电子受体时, 不需外加电源就可实现铜的还原, 大大降低电解法处理含铜废水的运行成本。MFC 运行结束后, 取出阴极石墨棒, 可观察到 MFC 阴极表面红褐色沉积物, 如图 6 所示。



图 6 阴极表面沉积物
Fig. 6 Sediment of cathode surface

将阴极沉积物进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看到, 谱线在 2θ 为 36.4° 、 61.4° 处出现衍射峰, 经计算机检索与标准卡 Cu_2O 的特征峰一致, 表明阴极还原产物中有 Cu_2O 的存在。谱线在 2θ 为 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 处有尖锐的衍射峰, 经计算机检

索与标准卡单质铜的特征峰一致,从衍射峰分布看,阴极上的沉积物主要是单质铜和少量 Cu_2O 的混合物。经化学分析,阴极沉积物中单质铜的含量为 98.3%,和电解法获得的铜粉质量相比,铜含量偏低,主要是铜粉中还含有少量 Cu_2O 所致。

通过扫描电镜观察,阴极回收的铜粉形貌如图 8 所示。由图 8 可看出,铜粉是一种薄片状的集合体,表面光滑致密。

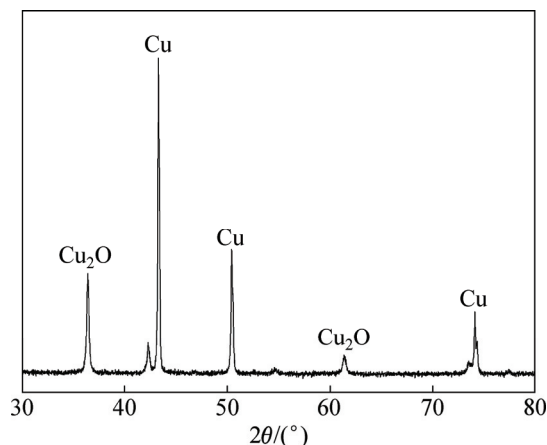


图 7 MFC 阴极表面沉积物 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of MFC cathode surface sediment

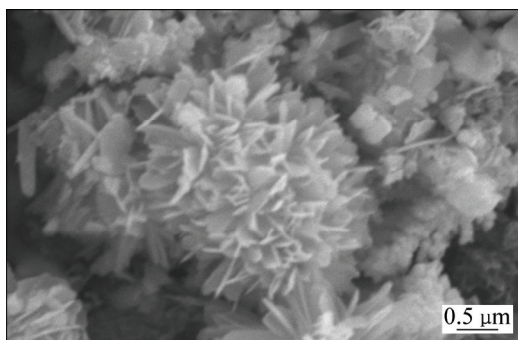


图 8 阴极铜粉的 SEM 像

Fig. 8 SEM image of cathode copper powder

3 结论

1) 以 Cu^{2+} 为电子受体的双室无膜折流板 MFC 的最大功率密度为 31.3 mW/m^2 , 开路电压最高为 678 mV, CuSO_4 溶液为阴极液的 MFC 内阻最小。

2) 不需要外部电源, 直接利用双室无膜折流板 MFC 产生的电能, 可处理阴极的含铜溶液并回收铜。双室无膜折流板式 MFC 对阴极液中 Cu^{2+} 去除率 98% 以上, 阴极板上的沉积物经 XRD 检测, 主要为单质铜。

REFERENCES

- [1] 罗丽卉, 谢翼飞, 李旭东. 生物硫铁复合材料处理含铜废水及机理研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(2): 249–253.
LUO Li-hui, XIE Yi-fei, LI Xu-dong. Biological iron sulfide composites in the treatment of copper-contaminated wastewater and its mechanism[J]. China Environmental Science, 2012, 32(2): 249–253.
- [2] KHAN S, AHMAD I, SHAH M T, REHMAN S, KHALIQ A. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 3451–3457.
- [3] 肖书虎, 张国芳, 宋永会, 曾 萍, 李 辉. 电化学双极法处理高浓度含铜黄连素制药废水[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(4): 295–299.
XIAO Shu-hu, ZHANG Guo-fang, SONG Yong-hui, ZENG Ping, LI Hui. Treatment of berberine pharmaceutical wastewater containing copper by bipolar-electrochemical process[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011, 1(4): 295–299.
- [4] FALAYI T, NTULI F. Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20 (4): 1285–1292.
- [5] GAIKWAD R W, MISAL S A, DHIRENDR A, GUPTA D V. Removal of copper ions from acid mine drainage (AMD) by ion exchange resins: Indion 820 and Indion 850[J]. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 2009, 4(2): 133–140.
- [6] GAIKWAD R W, SAPKAL V S, SAPKAL R S. Ion exchange system design for removal of heavy metals from acid mine drainage waste water[J]. Acta Montanistica Slovaca, 2010, 15(4): 298–304.
- [7] CORNH S, TURAN G, AKDEMIR A, ERGUN O N. The influence of chemical conditioning on the removal of copper ions from aqueous solutions by using clinoptilolite[J]. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2009, 28(2): 202–211.
- [8] van NGHIEM N, LEE J C, JHA M K, YOO K, JEONG J. Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3/4): 237–242.
- [9] 崔春花, 张卫东, 任钟旗, 刘君腾, 孟慧琳. 中空纤维更新液膜技术处理模拟含铜电镀废水[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(3): 31–33.
CUI Chun-hua, ZHANG Wei-dong, REN Zhong-qi, LIU Jun-teng, MENG Hui-lin. Treatment of simulated electroplating wastewater containing copper(II) using hollow fiber renewal liquid membrane[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(3): 31–33.
- [10] AZIZ H A, ADLAN M N, ARIFFIN K S. Heavy metals (Cd, Pb,

- Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1578–1583.
- [11] ROMERO F M, NUNEZ L, GUTIERREZ M E, ARMIENTA M A, CENICEROS-GOME A E. Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 60(2): 191–203.
- [12] LI Y J, ZENG X P, LIU Y F, YAN S S, HU Z H, NI Y M. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 91–95.
- [13] 龙来寿, 孙水裕, 钟 胜, 刘敬勇, 邓 丰, 李红军. 真空热解预处理对回收废线路板中铜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 795–800.
- LONG Lai-shou, SUN Shui-yu, ZHONG Sheng, LIU Jing-yong, DENG Feng, LI Hong-jun. Effect of vacuum pyrolysis pretreatment on recovery of copper from scrap printed circuit boards[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 795–800.
- [14] LIANG Qi-wen, HU Hui-ping, FU Weng, YE Ting, CHEN Qi-yuan. Recovery of copper from simulated ammoniacal spent etchant using sterically hindered beta-diketone[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1840–1846.
- [15] 仇丽娟, 刘晓文, 康 鑫, 陈岩赞, 周文根, 史美玉, 周文博, 温 勇, 王 炜, 周洪波. 嗜酸铁氧化富集物高效浸提废覆铜板分选残渣中的铜[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(10): 2936–2944.
- ZHANG Li-juan, LIU Xiao-wen, KANG Xin, CHEN Yan-zhi, ZHOU Wen-gen, SHI Mei-yu, ZHOU Wen-bo, WEN Yong, WANG Wei, ZHOU Hong-bo. High extraction of copper from flotation tailings of waste copper-clad laminates by acidophilic iron-oxidizing enrichment[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(10): 2936–2944.
- [16] RICHTER H, NEVIN K P, JIA H F, LOWY D A, LOVILEY D R. Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili and protons in extracellular electron transfer[J]. *Energy and Environmental Science*, 2009, 2: 506–516.
- [17] HUANG J S, YANG P, GUO Y, LI X F, LUO M. Start-up of a continuous flow MFC and bio-particles formation[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(4): 694–699.
- [18] 王艳芳, 刘百仓, 郑 哲, 郑雪艳. 电极面积和电极间距对方体型 MFCs 产电能力的影响[J]. *可再生能源*, 2013, 31(8): 68–74.
- WANG Yan-fang, LIU Bai-cang, ZHENG Zhe, ZHENG Xue-yan. Effects of the electrode area and electrode spacing on the electricity generation capacity of MFCs[J]. *Renewable Energy Resources*, 2013, 31(8): 68–74.
- [19] 牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华. 铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2791–2797.
- MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, WANG Xin-hua. Effect of Cu^{2+} on the power output of dual-chamber microbial fuel cell[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2791–2797.
- [20] ZHANG L J, TAO H C, WEI X Y, LEI T, LI J B, WANG A J, WU W M. Bioelectrochemical recovery of ammonia-copper(II) complexes from wastewater using a dual chamber microbial fuel cell[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(10): 1177–1182.
- [21] LI Y, LU A H, DING H R, JIN R, YAN Y H, WANG C Q, ZEN C P, WANG X. Cr(VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1496–1499.
- [22] ZHANG B G, FENG C P, NI J R, ZHANG J, HUANG W L. 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.
- [23] 张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李 龙, 王籽人, 董义兴. 利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(7): 2427–2431.
- ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, WANG Yi-xuan, LI Long, WANG Zi-ren, DONG Yi-xing. Electricity generation performance of two-chamber microbial full cell in the treatment of simulated wastewater[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(7): 2427–2431.
- [24] 梁 敏, 陶虎春, 李绍峰, 李 伟, 张丽娟, 倪晋仁. 剩余污泥为底物的微生物燃料电池处理含铜废水[J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 179–185.
- LIANG Min, TAO Hu-chun, LI Shao-feng, LI Wei, ZHANG Li-juan, NI Jin-ren. Treatment of Cu^{2+} -containing wastewater by microbial fuel cell with excess sludge as anodic substrate[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(1): 179–185.
- [25] HEIJNE A T, LIU F, WEIJDEN R V D, WEIJMA J, BUISMAN C J N, HAMELERS H V M. Copper recovery combined with electricity production in a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(11): 4376–4381.

Copper recovery from copper-containing wastewater through treating membraneless microbial fuel cell and its electricity production

LIU Wei-ping, YIN Xia-fei, LU Juan-juan, LIANG Guo-bin, CHEN Yue-mei

(School of Chemistry and Environment Engineering,
Jiangsu University of Technology, Changzhou 213000, China)

Abstract: The baffled membraneless dual chamber microbial fuel cell (MFC) was constructed, the electricity generation capacity of baffled membraneless dual chamber MFC and wastewater treatment were studied, the electricity produced by MFC was used directly to treat cathode simulation copper-containing wastewater and recover copper. The results show that the baffled membraneless dual chamber MFC is started successfully in which sodium acetate is used as anode substrate, complex acclimated microorganism in activated sludge is used as anode inoculating microorganism, Cu^{2+} is used as cathodic electron acceptor, the maximum power density is 31.3 mW/m^2 and the maximum open circuit voltage is 678.0 mV , the removal rate of Cu^{2+} is 99.6%, sediment on the cathode plate detected by XRD is mainly Cu. The baffled membraneless dual chamber MFC can effectively treat copper-containing wastewater and recover copper.

Key words: microbial fuel cell; copper-contained wastewater; copper recovery; electricity production

Foundation item: Project (BK20131133) supported by Jiangsu Provincial Natural Science Foundation, China

Received date: 2016-03-28; **Accepted date:** 2016-08-20

Corresponding author: LIU Wei-ping; Tel: +86-519-86953092; E-mail: weiping@jsut.edu.cn

(编辑 李艳红)