

DOI:10.11918/201904181

铁锰复合阴极 MFC-EF 耦合系统产电及降解 RhB 效能

史珂^{1,2}, 赵庆良^{1,2}, 王维业², 王琨^{1,2}

(1. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090)

摘要:为实现微生物燃料电池(MFC)微电的原位利用,结合电芬顿(EF)技术的优势,构建 MFC-EF 耦合系统.为进一步提高该耦合系统性能,在 Fenton 催化剂铁的基础上引入类芬顿(Fenton-like)催化剂锰,制备出铁锰双金属复合阴极(FeMnO_x/CF 复合电极,其中 CF 指碳纤维刷),并与碳纤维(CF)无负载电极、Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极对比,探究 MFC-EF 耦合系统的电化学性能及其对目标污染物罗丹明 B(RhB)的降解效果.结果表明,铁锰复合电极成功负载了 Fe 和 Mn 的二元金属氧化物,提高了耦合系统的最大输出功率(5.47 W/m³),降低了电池的内阻(109.00 Ω),提高了 RhB 的去除率(91.60%)和矿化率(30.84%).此外,FeMnO_x/CF 复合电极摆脱了常规 Fenton 体系对阴极液 pH 的严格限制,扩大了 MFC-EF 耦合系统的阴极液 pH 范围.本研究实现了污染物处理过程中的资源再生和利用,有望为实际染料废水处理提供新的思路.

关键词: MFC-EF 耦合系统;铁锰复合阴极;类电芬顿;产电;罗丹明 B(RhB)

中图分类号: TM911.45 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2020)02-0129-09

Electricity production and RhB degradation in MFC-EF coupling system with iron and manganese composite cathode

SHI Ke^{1,2}, ZHAO Qingliang^{1,2}, WANG Weiye², WANG Kun^{1,2}

(1. State Key Lab of Urban Water Resources and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to realize in-situ utilization of weak current generated in microbial fuel cell (MFC), an MFC-EF coupling system was constructed by utilizing the advantages of electro-Fenton (EF) technology. To further improve the performance of the coupling system, a composite cathode of iron and manganese (FeMnO_x/CF composite electrode, CF refers to carbon fiber brush) was prepared, which introduced Fenton-like catalyst manganese on the basis of Fenton catalyst iron. The electrochemical performance of the MFC-EF coupling system and its degradation effect on Rhodamine B (RhB) were investigated by being compared with CF unloaded electrode and Fe&Fe₂O₃/CF composite electrode. Results showed that FeMnO_x/CF composite electrode was successfully loaded with the binary metal oxides of Fe and Mn. The maximum output power of the coupling system was improved (5.47 W/m³), the internal resistance of the MFC was reduced (109.00 Ω), and both the removal rate (91.60%) and mineralization rate (30.84%) of RhB were increased. Besides, the FeMnO_x/CF composite electrode was free from the strict restriction of catholyte pH in conventional Fenton system, and the pH range of catholyte in MFC-EF coupling system was expanded. The study can realize the regeneration and utilization of resources in the process of pollutant removal, which is expected to provide a new idea for practical dye wastewater treatment.

Keywords: MFC-EF coupling system; iron and manganese composite cathode; electro-Fenton-like; electricity production; Rhodamine B (RhB)

微生物燃料电池(MFC)能够在微生物的催化作用下将化学能转化为电能,同时实现产电与污染物的处理,已成为环境工程领域的一项重要技术^[1-2].但由于输出功率低下,MFC在污染物处理的应用中受到一定限制.有研究将MFC与其他工艺

结合,如 MBR-MFC^[3]、CW-MFC^[4]和 MFC-SBR^[5]等,拓宽了MFC的应用范围.电芬顿(EF)技术利用·OH的无选择性氧化能力,在处理难降解污染物中表现优秀^[6],也因其可以原位产生H₂O₂,解决了传统Fenton法中H₂O₂的运输和储存难题,降低了药剂成本^[7].然而,EF技术需要外部电能输入,此部分成本的投入也在一定程度上限制其工业化应用.将MFC与EF技术耦合构成生物电芬顿系统(MFC-EF),利用MFC原位产生的电能驱动EF反应降解有机污染物,在实现电能原位利用的同时,保证EF

收稿日期: 2019-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(51778176)

作者简介: 史珂(1994—),女,硕士;

赵庆良(1962—),男,教授,博士生导师

通信作者: 赵庆良,qlzhao@hit.edu.cn

的优势,进一步降低污染物处理能耗,具有良好的发展前景^[8-9].

目前对 MFC-EF 的研究已经初见成效. Fu 等^[10-12]将 MFC 与 EF 结合,通过外加铁源作为 EF 催化剂,实现了对苋菜红、对硝基苯酚等物质的降解. Zhuang 等^[13-15]则是在 MFC-EF 的阴极上负载了不同类型的铁氧化物,在对染料、TPTC 等物质的降解中也取得良好效果. 通过外加铁离子催化 Fenton 反应的常规均相 EF 技术,严格限制了酸性 pH 范围,还会产生大量的金属沉淀,增加了后续处理的难度. 引入其他具有类芬顿(Fenton-like)催化性能的金属与铁共同作用,组建非均相催化体系,可以解决上述问题^[16].

锰作为一种 Fenton-like 催化剂能够促进 H_2O_2 生成 $\cdot OH$ ^[17],有研究^[18]制备了含有铁锰双金属的催化剂用于 Fenton-like 系统中,污染物降解效果良好,但目前将铁锰双金属催化剂直接做成阴极材料,并应用于 MFC-EF 系统的研究很少. 因此,本研究聚焦 MFC 微电的原位利用,结合 EF 的优势,构建 MFC-EF 耦合系统,并制备非均相催化电极材料——铁锰复合阴极,以同类研究中常用的、具有代表性的染料罗丹明 B (RhB) 为目标污染物,与碳纤维(CF)无负载电极以及较为经典的 $Fe\&Fe_2O_3/CF$ 复合电极^[19]对比,探究 MFC-EF 耦合系统的产电性能和污染物降解效果. 本研究旨在实现资源的再生及利用,提高 MFC-EF 耦合系统的性能及应用范围,并为实际废水的处理提供新的思路.

1 实验

1.1 反应器的构建及运行

MFC-EF 耦合系统采用双室反应器构型(图 1),反应器壁均采用有机玻璃板制成,两反应室间由 PEM 膜分隔. 反应器的阳极室为密闭式圆柱体型,规格为 $\phi 85\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,容积 550 mL;阴极室为长方体型,规格为 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,容积 360 mL. 阳极室中设 Ag/AgCl 参比电极(+0.195 V vs. SHE),阳极室底物为哈尔滨文昌污水处理厂的剩余污泥. 阳极材料是由钛丝和碳纤维丝(T700,日本东丽)拧制而成的碳纤维刷,规格为 $\phi 90\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,阳极和阴极之间通过导线连接外电阻(启动阶段为 1 000 Ω). 系统运行时保证阳极处于厌氧环境,定期补充更换阳极污泥,以维持反应器的良性运行. 启动阶段阴极室电解液为 $K_3[Fe(CN)_6]$ (65.8 g/L)与 KH_2PO_4 (27.2 g/L)的混合液,每 48 h 更换一次;启动成功后正式实验时将阴极液换成 RhB (30 mg/L)与 Na_2SO_4 (0.10 mol/L)的混合液,

以上溶液均由蒸馏水配制而成.

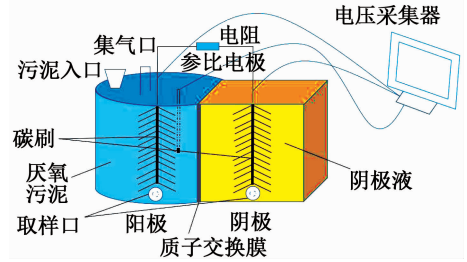


图 1 MFC-EF 耦合系统反应器构型

Fig. 1 Configuration diagram of the reactor of MFC-EF coupling system

1.2 阴极材料的制备及表征

阴极材料制备时均采用与阳极相同的 CF 作为基底材料,CF 使用前需进行预处理:先用无水乙醇浸泡超声作用 1 h,随后分别用 1.0 mol/L HCl 和 1.0 mol/L NaOH 浸泡处理 4 h,用去离子水冲洗数次,置于 80 $^{\circ}C$ 干燥箱中烘干. 预处理后的 CF 可直接作为 CF 无负载电极.

$Fe\&Fe_2O_3/CF$ 复合电极的制备方法:将 2.7 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 3.6 g $NaBH_4$ 分别溶解在 200 和 80 mL 的去离子水中,将预处理后的 CF 置于 $FeCl_3$ 溶液中超声 20 min,然后将 $NaBH_4$ 缓慢加入其中,之后用去离子水清洗,在 N_2 中干燥.

$FeMnO_x/CF$ 复合电极的制备方法:将高锰酸钾 ($KMnO_4$, 3.0 g)、硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 15.6 g) 分别溶于 250 mL 去离子水中. 将预处理后的 CF 浸没于 $KMnO_4$ 溶液中,在剧烈的磁力搅拌下,向 $KMnO_4$ 溶液中缓慢加入 $FeSO_4$ 溶液,同时加入 5.0 mol/L NaOH 溶液,使溶液的 pH 保持在 7 和 8 之间. 加入后,将形成的悬浮液连续搅拌 1 h,室温下老化 12 h,然后用去离子水将 CF 进行反复洗涤,在 105 $^{\circ}C$ 下干燥 4 h.

采用扫描电子显微镜 (SEM, SIGMA300, ZEISS) 对电极材料的表面形貌进行分析,用 XPS (PHI 5700 ESCA System, 美国物理电子公司) 确定复合阴极材料中的元素及元素价态.

1.3 电化学性能评价

1.3.1 工作电压

MFC-EF 耦合系统的工作电压通过多通道电压采集器 PISO-813 的采集卡 (12 bit A/D conversion chips, US) 实时测量并记录.

1.3.2 极化曲线和功率密度曲线

在 MFC-EF 耦合系统稳定运行状态下,先将系统开路运行 12 h,得到开路电压;然后将反应电路外电阻从 9 k Ω 逐级减少到 10 Ω ,记录各级外电阻下稳定的系统总电压,计算电流密度和功率密度,绘制

极化曲线和功率密度曲线。

1.4 测试分析方法

1.4.1 H₂O₂浓度

H₂O₂浓度采用 I³⁻ 分光光度法进行测定,具体操作方法为:取水样 2 mL,分别加入 1 mL 碘试剂(0.40 mol/L KI, 0.06 mol/L NaOH, 10⁻⁴ mol/L (NH₄)₂MoO₄)和 1 mL(0.10 mol/L)邻苯二甲酸氢钾,静置显色,采用紫外分光光度计测 352 nm 处的吸光度。

1.4.2 电流效率(E_C)

H₂O₂的电流效率是电极反应产生 H₂O₂所消耗的电量与反应系统的总电量的比值,即

$$E_C = \frac{nFcV}{\int_0^t Idt} \times 100\% \quad (1)$$

式中: n 为 H₂O₂氧还原转移的电子数, F 为法拉第常数(96 485 C/mol), c 为反应生成的 H₂O₂浓度(mol/L), V 为溶液的体积(L), I 为电流(A), t 为时间(s)。

1.4.3 RhB 去除率

由紫外分光光度计测定 554 nm 下的吸光度,RhB 去除率 R 计算公式为

$$R = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_1 为 RhB 的初始吸光度, A_2 为处理后 RhB 的吸光度。

1.4.4 TOC

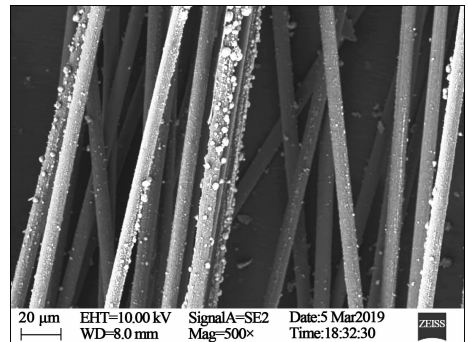
采用 TOC 测定仪(TOC-VCNP,日本 Shimadzu 有限公司)测定阴极液 TOC,并计算去除率。

2 结果与讨论

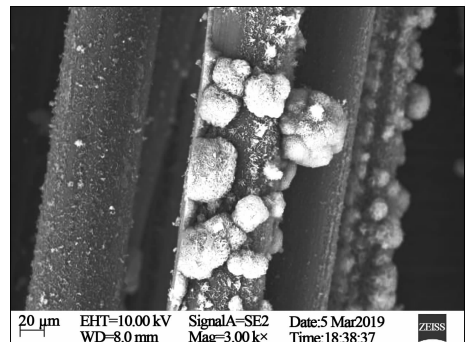
2.1 电极材料表征

2.1.1 电极材料表面形貌分析

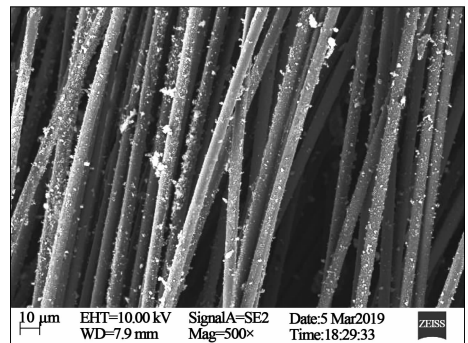
通过 SEM 分析电极材料的表面形貌,结果见图 2。CF 无负载电极是普通的碳纤维,根据相关文献^[20]及经验,易知其表面整体光滑,而 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极(图 2(a)、(b))的碳纤维上可以明显看到负载物,粗糙度增加。大部分负载呈现鳞片状结构,但分布不均匀,有团聚现象出现。负载物的团聚不利于与污染物进行充分接触,会影响负载电极的处理效率。FeMnO_x/CF 复合电极(图 2(c)、(d))的碳纤维上同样拥有丰富的负载,而且负载量更大,包覆性更好,团聚现象消失;除了鳞片状结构的负载,还出现了絮状负载物,有利于增加接触面积和传质效率,提高电极的产电和污染物处理效率。



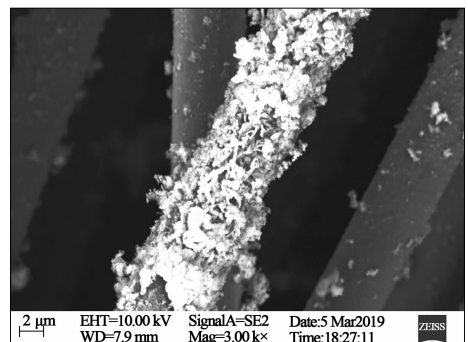
(a) Fe&Fe₂O₃/CF复合电极(500×)



(b) Fe&Fe₂O₃/CF复合电极(3 000×)



(c) FeMnO_x/CF复合电极(500×)



(d) FeMnO_x/CF复合电极(3 000×)

图 2 不同电极 SEM 图

Fig. 2 SEM diagrams of different electrodes

2.1.2 元素及其价态分析

为确定复合阴极材料中的元素及其价态,进行 XPS 测试和分析,结果如图 3,4 所示。除了 C、O 元素,Fe&Fe₂O₃/CF 和 FeMnO_x/CF 复合电极表面还分别检测出 Fe、Fe 和 Mn 元素(图 3),证明了相关元素的成功负载。

CF 无负载电极在结合能为 531.7 eV 处出现 O1s 特征峰(图 4(a)),此峰可能是由预处理过程吸附在碳纤维表面的·OH、H₂O 和碳酸盐类物质形成的^[21],而 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极的 O1s 谱图中,还增加了结合能为 530.0 eV 的峰,此峰则是金属氧化物中 O1s 的特征峰^[22];Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极 Fe2p

谱图(图 4(c))中峰的位置出现在 709.86 eV、722.88 eV、707.94 eV 和 717.33 eV,分别对应于文献^[22]报道的 Fe₂O₃ 的 Fe2p_{3/2}、Fe2p_{1/2} 和 Fe⁰ 的 Fe2p_{3/2}、Fe2p_{1/2} 轨道峰.由此说明 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极上成功负载了 Fe 和 Fe₂O₃.

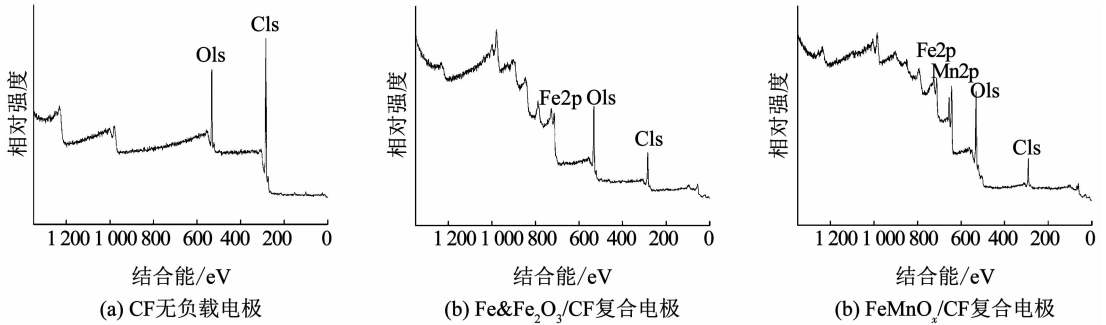


图 3 不同电极材料的 XPS 全谱图

Fig. 3 XPS full spectra of different electrode materials

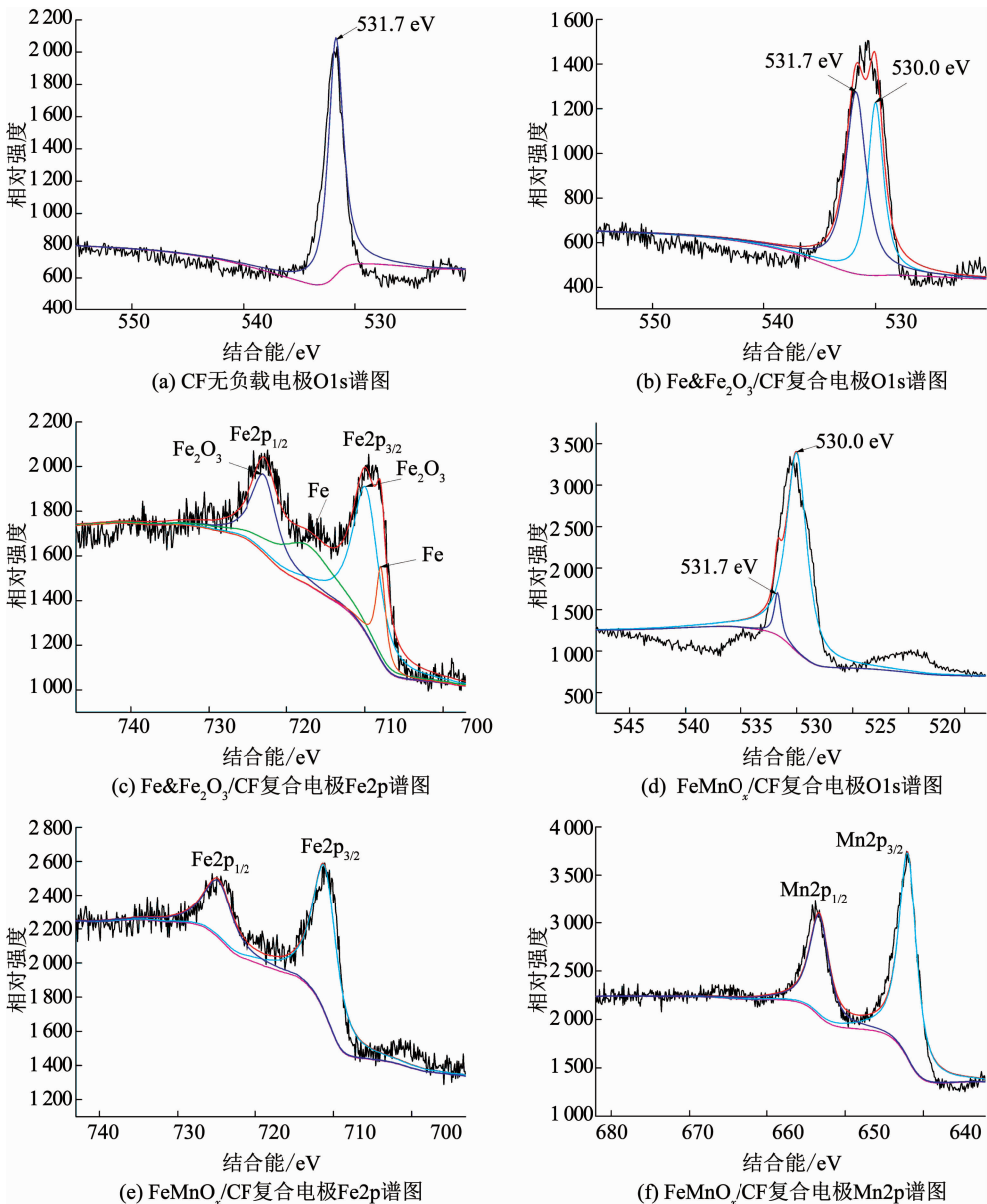


图 4 不同电极材料元素的高分辨率谱图

Fig. 4 High resolution spectra of elements in different electrode materials

类似地, FeMnO_x/CF 复合电极中的 O 也主要来自金属氧化物, $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 的轨道峰位置说明 FeMnO_x/CF 复合电极中 Fe 为 3 价; $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 轨道峰分别在 642.08 eV 和 653.68 eV, 与文献^[23]报道的 4 价 Mn 相符, 说明 FeMnO_x/CF 复合电极中 Mn 为 4 价。综上, FeMnO_x/CF 复合电极上成功负载了 Fe(III) 和 Mn(IV) 的二元金属氧化物。

2.2 不同阴极材料所在 MFC-EF 耦合系统的产电效能分析

参考相关文献^[24-26], 设置阴极染料 RhB 的初始质量浓度为 30 mg/L, 支持电解质溶液 Na_2SO_4 浓度为 0.1 mol/L, 初始 pH 为 3, 曝气速率为 200 mL/min, 在上述阴极环境下, 测试了 FeMnO_x/CF 复合电极、 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极及 CF 无负载电极在 MFC-EF 耦合系统中的电化学性能。

2.2.1 工作电压

图 5 为外电阻为 1000 Ω 时不同电极的工作电压情况。3 种电极在 MFC-EF 耦合系统的工作电压存在显著差异, FeMnO_x/CF 复合电极所在耦合系统的工作电压最高, 平均值达 0.956 V, 比 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极(0.559 V)提高了 71.14%, 比 CF 无负载电极(0.401 V)提高了 138.48%。说明 FeMnO_x/CF 复合电极对 MFC-EF 耦合系统的工作电压有提升效果, 铁、锰双金属的加入比单一的铁负载对耦合系统工作电压的提升作用更加显著。

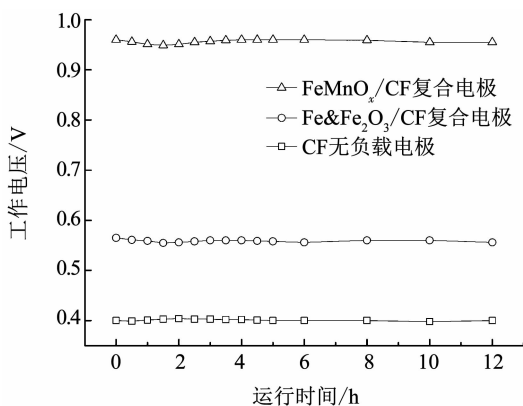


图 5 不同电极所在 MFC-EF 耦合系统的工作电压

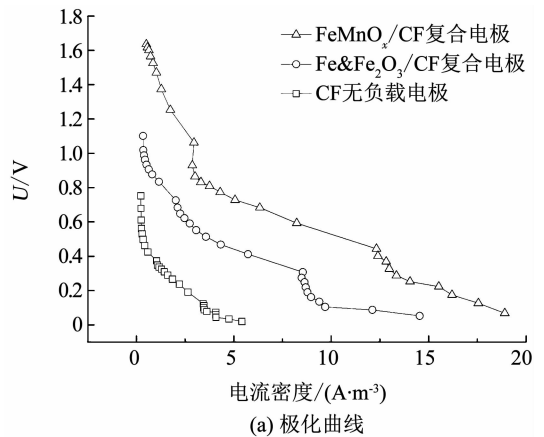
Fig. 5 Working voltages of MFC-EF coupling system with different electrodes

2.2.2 极化曲线和功率密度曲线

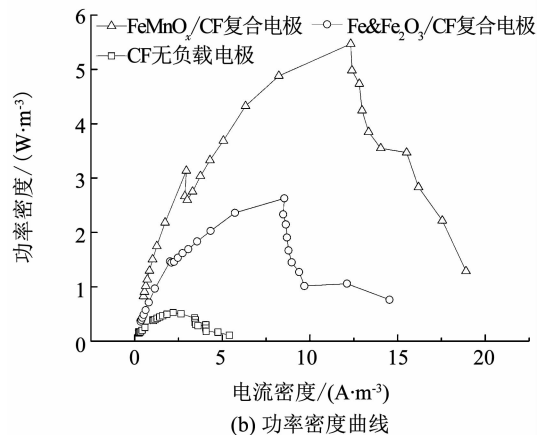
根据极化曲线和功率密度曲线量化 MFC-EF 耦合系统的产电效能, 结果如图 6 所示。经计算得到的 FeMnO_x/CF 复合电极下 MFC-EF 耦合系统最大功率密度为 5.47 W/m^3 , $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极和 CF 无负载电极下 MFC-EF 耦合系统最大功率密度分别为 2.63 和 0.52 W/m^3 。可见, FeMnO_x/CF 复合电极下 MFC-EF 耦合系统的最大功率密度有了显著

提高。由 $R_{\text{int}} = -\Delta E/\Delta I$ 计算得到 FeMnO_x/CF 复合电极、 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极和 CF 无负载电极所在耦合系统的内阻分别为 109.00, 115.06 和 262.80 Ω 。

FeMnO_x/CF 复合电极与 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极、CF 无负载电极相比, 内阻降低, 这是由于铁、锰元素对氧还原反应均有催化作用, 铁和锰的负载提供了更多的氧还原催化活性中心, 提高了氧还原反应活性; 而且铁和锰的共同作用比单一的铁对氧还原反应的催化作用更强, 可以更有效地降低阴极反应阻力^[27]。锰元素在催化过程中通过不同价态之间的转换, 加速电子的传递速率, 降低了氧还原反应的超电势, 从而提高了电池的输出功率^[28], 改善了耦合系统的产电效能, 有利于为阴极的电芬顿反应提供更多的电能, 实现电能的原位利用及污染物的降解。



(a) 极化曲线



(b) 功率密度曲线

图 6 不同电极所在 MFC-EF 耦合系统的极化曲线和功率密度曲线

Fig. 6 Polarization curve and power density curve of MFC-EF coupling system with different electrodes

2.3 不同阴极材料所在 MFC-EF 耦合系统对 RhB 的降解效果分析

在与 2.2 相同的阴极环境下, 将外电阻设为 100 Ω (接近电池内阻), 运行不同阴极材料下的 MFC-EF 耦合系统, 间隔一定时间取样, 测定不同阴极下 H_2O_2 的产生量及电流效率、RhB 去除率和 TOC 等指标, 评价不同阴极对污染物的降解能力。

2.3.1 H_2O_2 的产生量及电流效率

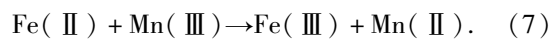
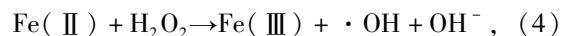
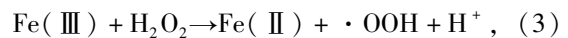
不同电极下 MFC-EF 耦合系统 H_2O_2 的产量及电流效率如图 7 所示. $FeMnO_x/CF$ 复合电极下耦合系统的 H_2O_2 产率具有明显优势, 0.5 h 产生的 H_2O_2 质量浓度即可达 3.69 mg/L, 比另外两电极运行 5 h 产生的 H_2O_2 质量浓度还高, 且在 5 h 时达 15.82 mg/L. 由此说明, MFC-EF 耦合系统实现了 H_2O_2 的原位产生, 并且 $FeMnO_x/CF$ 复合电极大大提高了 MFC-EF 耦合系统的 H_2O_2 产生量.

根据式 (1) 可计算得到不同电极产 H_2O_2 的电流效率(图 7(b)). 3 种电极下产 H_2O_2 的电流效率均在系统运行最初时最高, 并随着反应进行会有所降低, 这与 H_2O_2 的伴生反应有关^[29]. $FeMnO_x/CF$ 复合电极的 H_2O_2 电流效率在三者中最高, 反应 5 h 时为 40.44%, 比同时刻的 $Fe&Fe_2O_3/CF$ 复合电极 (11.79%) 提高了 242.94%, 进一步证明了金属锰的加入促进了 O_2 的二电子转移过程^[30], 提高了产 H_2O_2 的电子利用率, 从而提高了 H_2O_2 的产生效率; 同时也说明 $FeMnO_x/CF$ 复合电极使 MFC-EF 耦合系统中的电能得到了更有效的利用, 提高了微电的利用率.

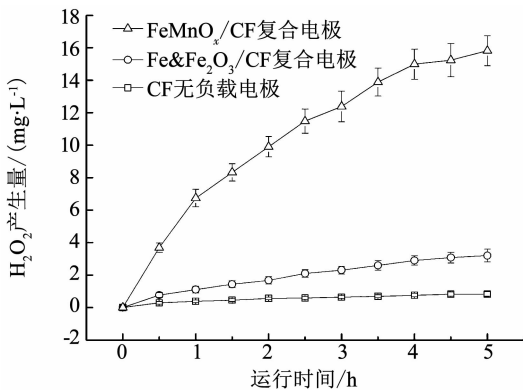
2.3.2 RhB 的去除率及矿化率

测定 MFC-EF 耦合系统对 RhB 的去除率, 评价不同阴极材料的性能, 结果如图 8(a) 所示. CF 无负载电极、 $Fe&Fe_2O_3/CF$ 复合电极和 $FeMnO_x/CF$ 复合电极在 5 h 的 RhB 去除率分别为 72.27%、82.27% 和 91.60%, $FeMnO_x/CF$ 复合电极最高. 为了进一步探究 CF 本身对染料的吸附作用, 在保证其他条件相同的情况下, 进行断路状态下 CF 无负载电极对 RhB 的去除实验(图 8(a) 中 CF 无负载电极-不通电), 结果表明, 在单纯的 CF 吸附作用下, 运行 5 h 对 RhB 的去除率为 47.96%.

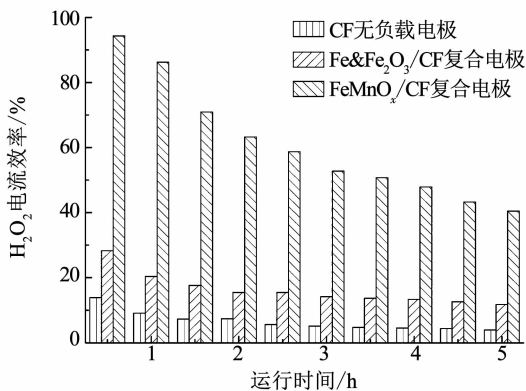
除去 CF 的吸附以及原位产生的 H_2O_2 对 RhB 的氧化降解, $Fe&Fe_2O_3/CF$ 和 $FeMnO_x/CF$ 复合电极在 RhB 去除率上表现出的优势则是通过 EF 过程生成 $\cdot OH$ 等活性氧基团对 RhB 的氧化. 而 $FeMnO_x/CF$ 复合电极对 RhB 的去除效果比 $Fe&Fe_2O_3/CF$ 复合电极有提高, 是由于金属锰和铁的协同作用比单一的金属铁对电芬顿反应的催化效果更好, Fe 在催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的同时, Mn 也在发挥类芬顿催化作用, 重要的是, 在催化过程中 Fe(II) 和 Mn(III) 会发生反应生成 Fe(III) 和 Mn(II), 这一过程加速了 Fe(III)/Fe(II) 和 Mn(III)/Mn(II) 的氧化还原循环, 从而促进了 $\cdot OH$ 的产生, 增强对有机物的氧化降解. 协同作用发生的具体过程为^[31-32]:



为了进一步说明耦合系统对 RhB 的矿化效果, 测定了阴极污染物的 TOC 随时间变化情况, 结果如图 8(b) 所示. 通电条件下, 3 种电极的 TOC 呈现随时间下降的趋势, $FeMnO_x/CF$ 复合电极的矿化效果最好, 5 h 的 TOC 去除率达 30.84%, 比 CF 无负载电极和 $Fe&Fe_2O_3/CF$ 复合电极分别提高了 212.88% 和 23.92%; 而不通电状态下 CF 无负载电极的阴极液 TOC 基本保持水平, 无下降趋势. 由此进一步说明, MFC-EF 耦合系统对 RhB 的矿化主要依赖于 EF 过程, 由于 $FeMnO_x/CF$ 复合电极可以更有效地催化 EF 反应, 对 RhB 的矿化程度最高, 降解效果最为彻底. 同时说明本研究利用 MFC 产生的微电成功实现了对污染物 RhB 的降解, 对解决 MFC 的应用和 RhB 相关染料废水的处理等问题均有重要意义.



(a) H_2O_2 产生量



(b) H_2O_2 电流效率

图 7 不同电极所在 MFC-EF 耦合系统的 H_2O_2 产量及电流效率

Fig. 7 Production and current efficiency of hydrogen dioxide in MFC-EF coupling system with different electrodes

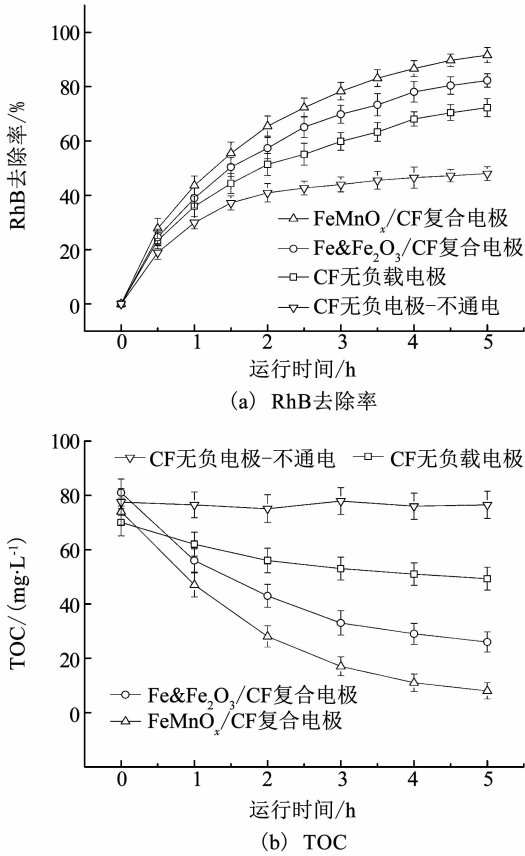


图8 不同电极所在MFC-EF耦合系统RhB去除率及TOC
Fig. 8 Removal rates of RhB and TOC in MFC-EF coupling system with different electrodes

2.4 阴极液初始 pH 对 MFC-EF 耦合系统产电性能及污染物去除效率的影响

保持其他条件与 2.3 相同,分析阴极液初始 pH 对 Fe&Fe₂O₃/CF 和 FeMnO_x/CF 复合电极所在 MFC-EF 耦合系统的工作电压和 RhB 去除率的影响。

2.4.1 阴极液初始 pH 对工作电压的影响

图 9(a)、(b) 分别为 Fe&Fe₂O₃/CF 和 FeMnO_x/CF 复合电极在不同阴极液初始 pH 下的工作电压。pH 在 3~7, 两种电极所在耦合系统的工作电压均随 pH 的升高而降低, 但 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极对 pH 变化的响应更为明显, 工作电压下降幅度更大, 尤其当 pH 由 3 升至 4 时, 工作电压平均值下降了 47.04%; 而 FeMnO_x/CF 复合电极对 pH 的包容性更强, 工作电压下降幅度很小, pH 由 3 升至 7 时, 工作电压平均值仅下降了 21.61%, 且 FeMnO_x/CF 复合电极在 pH = 7 时的工作电压比 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极 pH = 3 时的工作电压还要高出 46.90%。由此说明, 如要维持 Fe&Fe₂O₃/CF 复合电极下 MFC-EF 耦合系统的工作电压较高, 需要将 pH 严格限定在 3 附近, 而 FeMnO_x/CF 复合电极在 pH = 3~7 内均能保证耦合系统的工作电压处于较高水平。

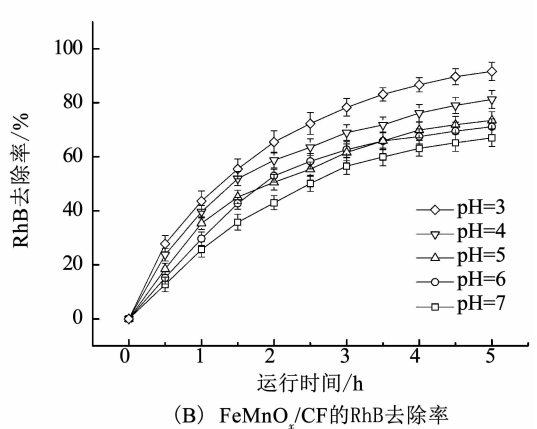
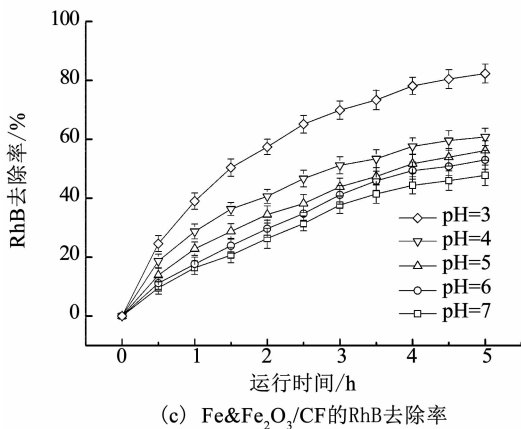
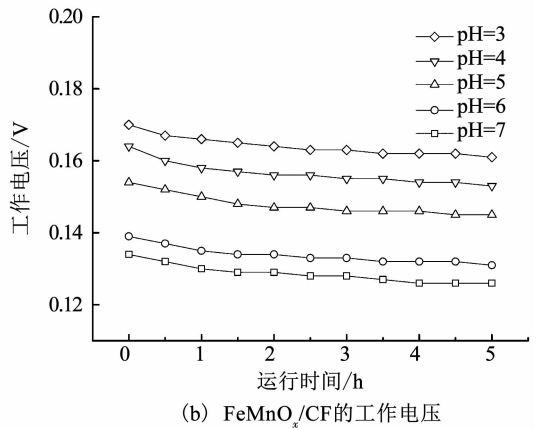
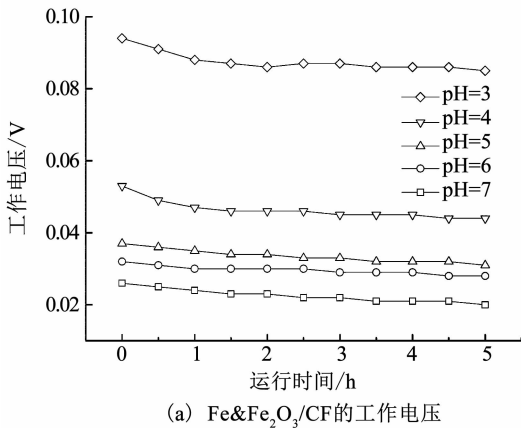


图9 阴极液初始 pH 对不同电极所在 MFC-EF 耦合系统工作电压及 RhB 去除率的影响

Fig. 9 Effect of initial catholyte pH on working voltage and RhB removal rate in the MFC-EF coupling system with different electrodes

2.4.2 阴极液初始 pH 对 RhB 去除率的影响

图 9(c)、(d) 分别为不同阴极液初始 pH 下 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 和 FeMnO_x/CF 复合电极所在耦合系统对 RhB 的去除率. 与电压变化规律相同, pH 在 3~7, 两种电极对 RhB 的去除依然呈现随 pH 升高而降低的趋势. $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极的降低幅度更大, pH=7 时 5 h 的 RhB 去除率比 pH=3 时下降了 41.99%; FeMnO_x/CF 复合电极的降低幅度相对较小, pH=7 时 5 h 的 RhB 去除率比 pH=3 时仅下降了 26.86%.

按照传统 Fenton 反应的原理, 当溶液的 pH 较低时, H_2O_2 分解生成羟基自由基较多, RhB 的去除率较高; 另有研究^[33]表明, 工作电流是影响生物电芬顿体系中 H_2O_2 生成的关键因素. 综合考虑 pH 对工作电压的影响, 推断本研究中阴极液初始 pH 对 MFC-EF 耦合系统 RhB 去除率的影响机制, 除去 pH 影响 Fenton 反应速率以外, 也与 pH 影响耦合系统的工作电流有关.

实验还证明了 FeMnO_x/CF 复合电极可摆脱常规 Fenton 体系对阴极液 pH 的严格限制, 扩大了 MFC-EF 耦合系统的阴极液 pH 范围, 解决了均相电芬顿催化的一大弊端, 有望促进 MFC-EF 耦合工艺的实际应用.

2.5 稳定性实验

电极材料的稳定性和重复利用性能是影响其应用的重要指标. 图 10 给出了 FeMnO_x/CF 复合电极在 MFC-EF 耦合系统中循环使用 6 次时 RhB 的去除率. 可以看出, 循环使用过程中 RhB 的去除率略有下降, 当重复使用 6 次时, FeMnO_x/CF 复合电极所在耦合系统对 RhB 的去除率由第 1 次的 91.59% 降至 81.74%, 说明 FeMnO_x/CF 复合电极稳定性良好, 能重复使用, 同时也有提升空间, 在后续研究中可以尝试通过改变材料的制备条件进一步增强其稳定性.

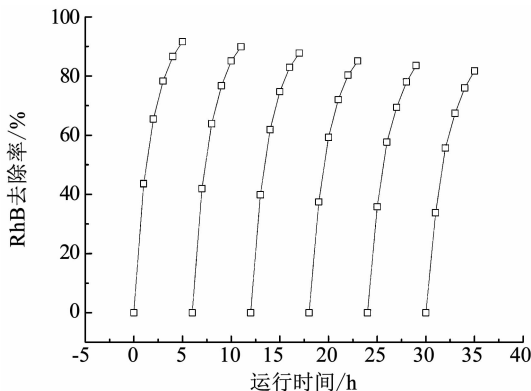


图 10 FeMnO_x/CF 复合电极的稳定性实验结果

Fig. 10 Stability test result of FeMnO_x/CF composite electrode

3 结 语

FeMnO_x/CF 复合电极作为 MFC-EF 耦合系统的一种阴极材料, 可以在耦合系统中同时实现电能、 H_2O_2 、芬顿反应催化剂(铁离子和锰离子)的原位产生和利用, 并达到降解、矿化污染物的目的. 与 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合电极、CF 无负载电极相比, FeMnO_x/CF 复合电极所在 MFC-EF 耦合系统的产电性能和污染物去除效率均有所提升. 此外, FeMnO_x/CF 复合电极扩大了常规 Fenton 体系严格的阴极液 pH 范围, 并具有良好的稳定性. 本研究有望促进 MFC-EF 耦合工艺的应用, 并为染料废水的处理提供新的思路.

参考文献

- [1] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181. DOI: 10.1021/es0605016
- [2] 卢娜, 周顺桂, 倪晋仁. 微生物燃料电池的产电机制 [J]. *化学进展*, 2008(增刊 2): 1233
LU Na, ZHOU Shungui, NI Jinren. Mechanism of energy generation of microbial fuel cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2008(S2): 1233
- [3] MALAEB L, KATURI K P, LOGAN B E, et al. A hybrid microbial fuel cell membrane bioreactor with a conductive ultrafiltration membrane biocathode for wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11821. DOI: 10.1021/es4030113
- [4] LI X, SONG H, XIANG W, et al. Electricity generation during wastewater treatment by a microbial fuel cell coupled with constructed wetland [J]. *Journal of Southeast University*, 2012, 28(2): 175. DOI: 10.3969/j.issn.1003-7985.2012.02.008
- [5] WANG Y P, ZHANG H L, LI W W, et al. Improving electricity generation and substrate removal of a MFC - SBR system through optimization of COD loading distribution [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, 85: 15. DOI: 10.1016/j.bej.2014.01.008
- [6] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview [J]. *Desalination*, 2012, 299: 1. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011
- [7] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 217. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037
- [8] ROZENDAL R A, LEONE E, KELLER J, et al. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(9): 1752. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.07.008
- [9] LI X, CHEN S, ANGELIDAKI I, et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 492. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.052
- [10] FU L, YOU S, YANG F, et al. Synthesis of hydrogen peroxide in microbial fuel cell [J]. *Journal of Chemical Technology &*

- Biotechnology, 2010, 85(5): 715. DOI: 10.1002/jctb.2367
- [11] ZHU X, NI J. Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(2): 274. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.11.023
- [12] TAO H C, WEI X Y, ZHANG L J, et al. Degradation of p-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254: 236. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.061
- [13] ZHUANG L, ZHOU S, YUAN Y, et al. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1/2): 160. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.039
- [14] FENG C H, LI F B, MAI H J, et al. Bio-electro-Fenton process driven by microbial fuel cell for wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1875. DOI: 10.1021/es9032925
- [15] YONG X Y, GU D Y, WU Y D, et al. Bio-Electron-Fenton (BEF) process driven by microbial fuel cells for triphenyltin chloride (TPTC) degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 178. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.047
- [16] 南继林, 许炉生, 徐泽海, 等. 非均相电芬顿法处理废水的研究进展[J]. 浙江化工, 2017, 48(10): 39
NAN Jilin, XU Lusheng, XU Zehai, et al. Research progress of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2017, 48(10): 39
- [17] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275: 121. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054
- [18] 高佳, 李娜, 方雪, 等. 铁酸锰纳米材料的制备及其对直接黑 38 的类芬顿催化降解研究 [J]. 四川环境, 2016, 35(3): 8
GAO Jia, LI Na, FANG Xue, et al. Preparation of manganese ferrite nanoparticles and its Fenton-like catalytic degradation on direct black 38 [J]. Sichuan Environment, 2016, 35(3): 8. DOI: 10.14034/j.cnki.schj.2016.03.002
- [19] LI J, AI Z, ZHANG L. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 18. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.109
- [20] 张敏, 朱波, 王成国, 等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断面形貌 [J]. 功能材料, 2010, 41(10): 1731
ZHANG Min, ZHU Bo, WANG Chengguo, et al. Surface and fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(10): 1731
- [21] ZHU L, AI Z, HO W, et al. Core-shell Fe-Fe₂O₃ nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108: 159. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.016
- [22] WANG S, FU J, WANG K, et al. Large-scale preparation of Fe@Fe₂O₃ nanoscale stirring bars with ultrahigh saturation magnetization [J]. Materials Letters, 2017, 209: 576. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.103
- [23] MIYAKOSHI A, UENO A, ICHIKAWA M. XPS and TPD characterization of manganese-substituted iron-potassium oxide catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1/2): 249. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00697-4
- [24] ZHUANG L, ZHOU S, YUAN Y, et al. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1/2): 160. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.039
- [25] ZHANG Y, WANG Y, ANGELIDAKI I. Alternate switching between microbial fuel cell and microbial electrolysis cell operation as a new method to control H₂O₂ level in bioelectro-Fenton system [J]. Journal of Power Sources, 2015, 291: 108. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.020
- [26] FU L, YOU S J, ZHANG G, et al. Degradation of azo dyes using in-situ Fenton reaction incorporated into H₂O₂-producing microbial fuel cell [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 164. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.032
- [27] 赵庆良, 姜珺秋, 王琨, 等. 微生物燃料电池处理剩余污泥与同步产电性能 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2010, 31(6): 780
ZHAO Qingliang, JIANG Junqiu, WANG Kun, et al. Simultaneous treatment of sludge and generation of electricity with a microbial fuel cell [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2010, 31(6): 780. DOI: 10.3969/j.issn.1006-7043.2010.06.017
- [28] 李魁忠. 海底微生物燃料电池铁/锰改性电极及产电性能研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011
LI Kuizhong. Studies on iron/manganese modified electrodes and current-producing properties in benthonic microbial fuel cells [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011
- [29] 周蕾. 电芬顿阴极材料的制备与转盘工艺的研究 [D]. 天津: 南开大学, 2013
ZHOU Lei. Preparation of cathodic materials and investigation of rotating disk reactor for electro-fenton system [D]. Tianjin: Nankai University, 2013
- [30] PENG X, QU J, TIAN S, et al. Green fabrication of magnetic recoverable graphene/MnFe₂O₄ hybrids for efficient decomposition of methylene blue and the Mn/Fe redox synergistic mechanism [J]. RSC Advances, 2016, 6(106): 104549. DOI: 10.1039/c6ra24320g
- [31] ZHAO J, YANG J, MA J. Mn(II)-enhanced oxidation of benzoic acid by Fe(III)/H₂O₂ system [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 171. DOI: 10.1016/j.cej.2013.11.014
- [32] NGUYEN T D, PHAN N H, DO M H, et al. Magnetic Fe₂MO₄ (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 653. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.068
- [33] XU P, XU H, SHI Z. A novel bio-electro-Fenton process with FeVO₄/CF cathode on advanced treatment of coal gasification wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194: 457. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.11.073