

综述与专论

# 微生物电解池构型和电极材料研究综述

胡凯<sup>1,2</sup>, 贾硕秋<sup>2</sup>, 陈卫<sup>1,2</sup>

(1.河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏南京 210098;2.河海大学环境学院,江苏南京 210098)

**摘要:**微生物电解池(microbial electrolysis cell,MEC)是一种新兴的生物电化学技术,利用产电菌降解废水中的有机物,实现同步处理废水和回收能源。目前,在生活污水、发酵废液、养殖废水、富酸废水、金属离子废水处理等方面,积累了有关 MEC 产气行为(氢气或甲烷)、底物降解、化学物质回收等研究成果。但是,MEC 原理尤其是电子传递机理和微生物群落与功能尚不清晰,在技术实践应用方面又面临着装置放大所带来的处理效率的下降问题,反应器设计有待改进。本文综述了近年的文献报道,针对反应器设计中构型和电极材料两个关键因素,进行了研究总结与讨论分析,并指出了存在的问题和未来的发展趋势。

**关键词:**微生物电解;制氢;甲烷;反应器构型;电极材料

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2016)05-0001-08

## REVIEW ON CONFIGURATIONS AND ELECTRODE MATERIALS OF MICROBIAL ELECTROLYSIS CELL

HU Kai<sup>1,2</sup>, JIA Shuo-qi<sup>2</sup>, CHEN Wei<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Hohai University, Nanjing 210098, China;2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:**Microbial electrolysis cell (MEC) is a novel bioelectrochemical technology, which can realize simultaneous wastewater treatment and energy recovery through degradation of organics in wastewater by exoelectrogenic bacteria. Currently, various researches regarding on biogas production ( $H_2/CH_4$ ), substrate degradation and chemical recovery have been conducted using domestic wastewater, aquaculture wastewater, wastewater containing metal ions and so on. However, the mechanisms of electron transfer and function of microbial community are unclear, and the problem of decline of treatment efficiency when amplifying the device in application is also unresolved, implying the improvement of reactor designing. This article focused on the influence of configurations and electrode materials according to the recently reported literatures and the existing problems and future trends were discussed.

**Key words:** microbial electrolysis; hydrogen production; methane; reactor configuration; electrode material

收稿日期:2016-02-18

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51408194);江苏省环境科学与工程重点实验室开放课题(2012543412);中央高校基本科研业务费专项(26120132013B02514),PAPD项目。

第一作者简介:胡凯(1983-),男,博士,研究方向为污水与污泥处理及资源化。

以化石燃料为主的世界能源体系面临资源短缺和环境污染等问题,开发以氢气为代表的新型能源迫在眉睫。目前,氢气生产主要通过化石燃料转化,少部分采用电解水制氢,这类化学制氢工艺

效率低、能耗高。

生物电化学系统 (bioelectrochemical system, BES)以广泛存在的生物质(biomass)为原料,通过具有电化学活性的细菌催化降解有机物,获取电能(microbial fuel cell, MFC)或者氢气、甲烷以及回收有用物质(MEC),因为反应条件温和,底物转化率高,BES技术极具研究前景。生物制氢是BES研究的重要方向,目前,生物制氢技术包括光发酵和暗发酵<sup>[1]</sup>,光发酵制氢受光照条件影响,限制了其实际应用。暗发酵工艺将有机物降解成乙酸、丙酸、丁酸等挥发性脂肪酸,由于反应热力学的限制,残余在这部分小分子有机物中的能量不能被微生物继续利用,存在“发酵障碍”,造成发酵不彻底。

2005年Liu<sup>[2]</sup>、Rozendal<sup>[3]</sup>等提出了MEC反应器,在处理废水时产氢,符合未来水处理技术与废水资源化发展的方向。MFC一般是方形(cube-type)或瓶状(bottle-shaped)反应器<sup>[4]</sup>,以氧气或者铁氰化钾<sup>[5]</sup>作为阴极电子受体,接受阳极有机物氧化产生的电子,在电路中形成电流。MEC是在MFC基础上演变而来,将MFC反向操作即为MEC。MEC阳极产电菌降解污水中的有机物质,生成CO<sub>2</sub>、质子和电子,在外加电压的驱动下,电子依次通过微生物、阳极、外电路到达阴极,与扩散进入阴极的质子反应生成氢气。以乙酸盐为例的反应方程式如式(1)和式(2),原理如图1。

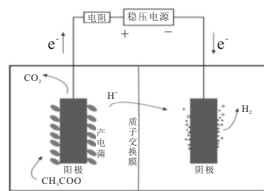
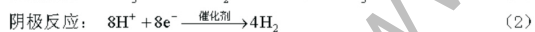


图1 MEC反应器原理

在标准状态下( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ MPa}$ ,  $\text{pH}=7$ ),总反应(3)的吉布斯自由能变为 $\Delta G=+104.6\text{ kJ/mol}$ <sup>[6]</sup>,结果为正值表明该反应并非热力学自发进行,由吉布斯自由能变计算得到平衡状态时的两极电位差为 $E_{\text{eq}}=-0.14\text{ V}$  ( $E_{\text{eq}} = \frac{\Delta G}{nF}$ ,其中, $n=8$ ,为转移电子数; $F=96485\text{ C/mol}$ ,为法拉第常数),这意味着需要向该体系补充至少 $0.14\text{ V}$ 的电压。实际

上,由于阴阳极的过电位以及欧姆损失的存在,以乙酸盐运行的MEC所需最低外电压为 $220\text{ mV}$ <sup>[3]</sup>,这要远远低于电解水制氢需要的 $1\ 800\sim 2\ 000\text{ mV}$ 电压<sup>[7]</sup>,MEC技术在能耗方面优势明显。

MEC底物可以是小分子有机酸,包括乙酸、丁酸、乳酸、葡萄糖等,也可以是大分子碳水化合物,如纤维素和其它富含有机质的废水<sup>[8]</sup>。MEC可以单独处理污水,也可以和发酵工艺耦合,突破“发酵障碍”,提高底物分解和产氢效率,是一项富有挑战性的新型工艺技术。目前研究主要针对提高MEC的产氢率,从反应器结构、电极材料及催化剂等角度开展小试研究,MEC技术走向工程化还需时间,亟需寻找更高效、廉价的反应器构型和电极材料。本文综述了MEC结构和电极材料对反应器性能的影响,以为后续研究提供借鉴。

## 1 MEC构型

MEC的设计包括几何结构、电极材料、离子交换膜、催化剂等,其中,几何结构设计和离子交换膜的选择关系到系统的传质速率和内阻大小,进而影响MEC的电化学性能;选择合适的电极材料有助于提高两极反应速率,催化剂更是析氢反应的重要材料。这几个方面的优化是MEC研究的热点,也是未来MEC工程应用的基础。

MEC技术目前仍局限于实验室研究,相关电化学和生物化学机理尚待探讨。此外,由于缺乏高效廉价的电极材料等原因,多数MEC反应器装置体积较小,有效容积从 $28\text{ mL}$ <sup>[9]</sup>到 $6.6\text{ L}$ <sup>[3]</sup>不等。按照是否含有离子交换膜,MEC分双室有膜和单室无膜两种结构;按照运行模式分为间歇流和连续流;按照体积大小分为微型MEC(几个毫升,<sup>[10]</sup>、普通MEC(几百毫升)、半中试MEC( $4\text{ L}$ ,<sup>[11]</sup>)和中试MEC( $1\ 000\text{ L}$ ,<sup>[12]</sup>)。放大的MEC与实验室MEC存在几何上的差异<sup>[12]</sup>,反应器容积和电极材料的增大,意味着更高的内阻,而且缺乏高效廉价的电极材料,因此中试MEC性能显著下降,MEC的放大将是未来研究突破点。

### 1.1 双室 MEC

传统的化学燃料电池多是双室构型,类似的,MFC或MEC的早期研究借鉴了这种构造。

#### 1.1.1 双室 MEC构型

MEC早期研究采用双室反应器,材质为有机玻璃(甲基丙烯酸甲酯),两极室由离子交换膜(如

阳离子交换膜、阴离子交换膜等<sup>[13]</sup>分隔。阳极室添加底物(如乙酸钠)和微生物营养液,阴极室加入电解质溶液,提高液相导电性。

葡萄糖发酵制氢实际产率为 4 mol/mol 葡萄糖,与理论产率 12 mol/mol 葡萄糖相差较大,存在前述的“发酵障碍”。为了提高底物的转化效率,Liu 等<sup>[2]</sup>将 MFC 装置改装为 MEC,利用发酵末端产物继续产氢。具体做法是将两个容积 310 mL 的瓶子用质子膜隔开,形成“H”形反应器,电极间距 15 cm,以乙酸盐为底物,在 0.25 V 电压条件下,氢气产率为 2.9 mol/mol 乙酸盐,由此开始了 MEC 研究。

Rozendal 等<sup>[3]</sup>设计了圆柱形双室 MEC,该装置由两个内径 290 mm,高 50 mm 的圆柱组成,两极室容积均为 3.3 L,中间由质子膜隔开。为了减小内阻,阴阳极紧靠在质子膜两侧。由于阳极室容积过大,阴极氢气回收率低,氢气产率为 0.02 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d)。分析认为优化 MEC 结构可将气体产率提高至 10 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d)。

除了上述“H”型圆柱结构,还有双室立方体 MEC<sup>[4-6]</sup>以及体积更大的“H”型双室 MEC<sup>[7]</sup>等。

### 1.1.2 双室 MEC 的特点及改进措施

MEC 启动大多采用双室 MEC 方式或者空气阴极 MFC 方式培养污泥,而且采用质子交换膜的 MEC 可以获得纯度更高的氢气,减少阳极微生物对氢气的消耗,因此,质子交换膜对 MEC、MFC 的研究有积极作用。但是,质子交换膜并没有避免两极室气体的交换,阴极气体中含有二氧化碳<sup>[3]</sup>,氢气也一定程度扩散至阳极<sup>[4]</sup>。而且由于质子交换膜的存在,不可避免地产生了如下问题:(1)随着反应进行,受传质阻力的影响,两极室 pH 梯度增大,降低了 MEC 电流密度<sup>[18]</sup>;(2)质子膜增大了系统的内阻且价格较贵;(3)类似“H”型的双室 MEC 两极间距较大,增大了内阻。

双室 MEC 的研究基本上围绕以上三个问题展开。针对反应过程中,两极室 pH 差值逐渐增大的问题,需要抑制阳极室的酸化和阴极室的碱化现象,为此,可在双室 MEC 中加入缓冲溶液,如磷酸盐缓冲溶液、重碳酸盐缓冲溶液等。阴极室添加的高浓度缓冲溶液不仅有效避免了阴极室 pH 值逐渐上升的现象,而且增强了电解液导电性,提高了氢气回收率<sup>[19]</sup>。

为了解 MEC 反应器的内阻情况,He 等<sup>[22]</sup>通过阻抗谱技术(impedance spectroscopy, IS)分析了双室 MFC 内阻组成:电解液阻力(8.62 Ω)、电荷转移阻力(7.05 Ω)、扩散阻力(1.46 Ω),其中阴阳极的阻力占主导地位。可以通过以下途径降低电解液的阻力:优化反应器结构,改善阳极室的环境以优选产电微生物,寻找可持续阴极催化剂等措施。针对双室反应器结构,可以尽量减小两极间距,增加溶液中电解质离子浓度,或者对电极进行改进。Wang 等<sup>[20]</sup>报道了一种方形双室 MEC,阳极室填充颗粒活性炭以减少阳极内阻和降低阳极电位,该反应器内阻 81 Ω,远低于常见的 H 形反应器(360 Ω)<sup>[21]</sup>,阳极室填充颗粒活性炭后库伦效率(coulombic efficiency, CE)由 33.7% 升高到 45%,活性炭颗粒巨大的比表面积降低了电子转移的损失,从而降低阳极电位,提升了 MEC 的产电能力。尽管如此,质子交换膜的问题还是限制了双室 MEC 的放大,有必要开发新的反应器构型。

## 1.2 单室 MEC

### 1.2.1 单室 MEC 构型

质子交换膜对于 MEC 产氢来说不是必需条件,因此,Call 和 Logan<sup>[9]</sup>首次提出了容积 28 mL 的单室无膜 MEC 反应器(结构为立方体,内部为长度 4 cm、内径 3 cm 的圆柱形腔体,顶部连接内径 1.6 cm、容积 15 mL 的厌氧管以收集氢气)。尽管产物 H<sub>2</sub> 会被阳极微生物消耗,但是降低了 MEC 成本,可以弥补 H<sub>2</sub> 损失。该反应器以乙酸钠为底物,在外加电压 0.8 V 条件下,氢气产率为 3.12 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d),远高于 Rozendal<sup>[3]</sup>采用的容积 6.6 L 双室反应器产氢结果。

取消质子膜后,可以进一步缩小两极间距,尽量减小电池内阻,提高电流密度,提高产氢量。Hu 等<sup>[23]</sup>将阴阳极之间以布隔开使两极充分接近又不接触,组成碳布电极组件(cloth electrode assemblies, CEA),并在 0.6 V 外加电压条件下,获得氢气产率 2 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d)。此外,取消质子交换膜后反应器的传质阻力大大降低,也促进了阴极质子还原为 H<sub>2</sub> 的反应。单室 MEC 凭借简单的结构、较低的成本和出色的性能迅速成为研究热点。

与双室 MEC 相比,单室 MEC 更适合处理工业废水。Wagner 等<sup>[24]</sup>采用单室 MEC<sup>[9]</sup>处理养猪废水,在 0.5 V 外加电压下产氢速率接近乙酸钠为



底物的反应器结果,而养猪废水发酵产氢很困难,因为发酵的产氢速率过低以致于产生的氢气很快被微生物消耗,而且养猪废水中溶解性糖含量低。此外,单室 MEC 的开发集中在阴极材料<sup>[25]</sup>和阴极催化剂<sup>[26]</sup>方面,处理对象包括有毒废水<sup>[27]</sup>等。

### 1.2.2 单室连续流 MEC

在工程应用方面,连续流运行模式更接近实际运行情况,但是由于研究者选用的电极种类较多,且微生物接种污泥来源(厌氧、好氧污泥)、驯化过程(MFC 方式、MEC 直接启动方式)以及降解底物(单一底物和复杂底物)均存在较大差异,使得 MEC 的设计和运行尚无统一标准,不同研究者所得结果差异较大。

Lee 等<sup>[28]</sup>设计 161 mL 连续流单室 MEC 反应器,污水采用上向流。阳极为颗粒碳,阴极为无催化剂涂覆的碳毡,施加 1.06 V 的电压,氢气产率  $0.57 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。较低的产氢结果部分由于氢气被产甲烷菌(氢营养型)利用;而且,实验中出现库伦效率高于 100 % 的情况,也可能是单室 MEC 中氢气被阳极细菌呼吸作用(anode-respiring bacteria, ARB)消耗,产生了额外电流所致。

Tartakovsky 等<sup>[24]</sup>研究的单室连续流反应器阳极室体积为 50 mL,阴极室为 50 mL 气室用于收集气体。阳极为碳毡,阴极为载铂气体扩散电极,两极紧靠,并以布隔开,电极间距仅为 0.3 mm,这些措施使得整个反应器内阻仅为 19  $\Omega$ 。在外加电压 1.0 V 条件下,氢气产率为  $6.3 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。研究还发现,在阴极上热压质子交换膜明显地降低了电流密度和氢气产率,因为质子交换膜是内阻的重要组成部分,这显示了单室无膜 MEC 的优势。

Roland 等<sup>[12]</sup>采用中试规模(总容积 1 000 L,有效容积 910 L)的单室 MEC 处理酿酒废水,该装置呈长方体,电极由 24 个电极模块构成,共 144 组电极对,每组电极对由一个石墨纤维刷阳极和一个 304 不锈钢阴极组成,每个电极模块单独供电,电压为 0.9 V,最大气体产量为  $0.19 \pm 0.04 \text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$ ,其中甲烷含量约为 86 %,主要是因为产甲烷菌对氢气的消耗。

从双室到单室,构型的改进提升了 MEC 技术的产电和产气效果,结构的优化是 MEC 研究的重要一环。MEC 要应用于废水处理,就必须提高其处理能力,放大化的 MEC 将是未来研究的重点。

研究发现中试 MEC 启动很慢,实际废水中小分子有机物含量较少,大型反应器的温度和 pH 调节也存在经济性问题,而且,由于是连续流运行,将阳极暴露于空气以抑制产甲烷菌的做法<sup>[9]</sup>难以实施,这些表明了放大 MEC 与小试规模 MEC 存在很大不同,深入研究放大 MEC 构型对于该技术的应用非常必要。

## 2 MEC 电极材料

MEC 电极是传递电子的重要媒介和生物膜的主要载体,在 MEC 两极发生氧化还原反应。MEC 电极材料和催化剂的选择不仅影响反应器电化学特性,而且不同电极材料对微生物生长和分布状态存在不同程度的影响。研究高效廉价的电极材料是 MEC 研究的重要方面,近年来,MEC 研究中引入了许多新材料,以及电极修饰方法,推动了 MEC 在产气和降解底物方面的进步。

### 2.1 阳极

MEC 阳极附着由微生物构成的产电生物膜(exoelectrogenic biofilm),产电微生物通过呼吸作用将有机物氧化产生的电子传递到阳极上,是 MEC 成功运行的关键,Rozendal 等<sup>[3]</sup>称这个过程为生物催化电解(biocatalyzed electrolysis)。阳极是富集产电微生物的场所,通常应具有较大的比表面积,以及生物友好、耐腐蚀、导电性强等特点。

#### 2.1.1 阳极材料

碳材料的比表面积大、导电性好、性质稳定,常被用作 MEC 阳极材料,通常有碳布<sup>[29]</sup>、碳纸<sup>[14]</sup>、碳毡<sup>[3]</sup>、石墨颗粒<sup>[30]</sup>、碳纤维刷<sup>[9]</sup>等。其中碳布、碳纸和碳毡是理想的 MEC 电极材料。但是,这些材料价格昂贵,成为 MEC 工程化应用的瓶颈。

石墨颗粒是廉价的多孔材料,有利于富集大量的产电菌,降低电子转移的损失<sup>[20]</sup>。Peter 等<sup>[30]</sup>采用石墨颗粒作为阳极,构建了容积 512 mL 单室 MEC,获得了  $156 \text{ A}/\text{m}^3$  电流密度,远高于采用碳布阳极<sup>[29]</sup>获得的  $26 \text{ A}/\text{m}^3$  电流密度。

碳纤维刷最早是被 Logan 等<sup>[4]</sup>在 MFC 产电研究中作为阳极材料,后来这种电极被大量用于 MEC 研究中。该电极是将大丝束碳纤维长丝(PANEX33 160K,ZOLTEK)短切,再缠绕在两根钛丝上制成(直径 25 mm,长 25 mm,表面积约  $0.22 \text{ m}^2$ )。碳纤维刷电极内阻低,巨大的表面积有利于微生物富集,而且,其成本远低于碳布和碳

毡,是理想的电极。该电极呈放射状,内部纤维密度很大,而外围纤维密度低,降低了外围空间的利用率。刘等<sup>[31]</sup>在碳纤维刷电极中掺加碳颗粒,进一步提升了碳纤维刷电极的生物量,同时降低了系统的内阻,产电性能强于纯粹的碳纤维刷或碳颗粒电极。

### 2.1.2 阳极修饰

针对种类有限的电极材料,可以通过对阳极材料的修饰,提高反应器的效能。Cheng 等<sup>[32]</sup>发现高温氨气处理碳布的表面电荷增加了一个数量级,以此碳布为阳极,缩短了 MFC 的启动时间,提高了空气阴极 MFC 的功率密度,分析认为高温氨气预处理的碳布更有利于细菌的吸附,同时,提高了电子的转移效率。该方法同样被用于 MEC 研究,Call 和 Logan<sup>[9]</sup>采用经过高温氨气处理的碳纤维刷作为单室 MEC 阳极,得到了  $292 \text{ A/m}^2$  的电流密度,高于采用石墨颗粒作为阳极<sup>[30]</sup>的结果,氢气产率得以提升。

高温氨气处理过程复杂,成本也较高,MFC 研究中有许多阳极修饰方法,可以借鉴到 MEC 中。低成本的碳网材料经过简单的高温处理后可以作为 MFC 的阳极材料。Wang 等<sup>[33]</sup>比较了几种预处理对 MFC 性能的影响。先用丙酮清洗碳网,再用马弗炉 ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 热处理 30 分钟,作为阳极,MFC 的功率密度提高了 3%,仅比高温氨气处理的碳布低 7%。

Feng 等<sup>[34]</sup>采用酸浸和热处理结合修饰碳纤维刷阳极,与未处理材料相比,反应器的功率密度提高了 34%,XPS 分析表明,电极表面升高的 N/C 值是主要原因。此外,通过电化学氧化在电极表面引入酰胺基<sup>[35]</sup>、导电聚合物修饰阳极表面以提升电子转移速率<sup>[36]</sup>等方法都提高了 MFC 性能。

MEC 装置的阳极富集电化学活性微生物,有机物氧化产生的电子由细胞内传递到阳极并通过外电路转移到阴极。阳极表面修饰的研究就是基于提高微生物对电极材料的吸附性,增大电子转移率从而提高反应器效能。从工程应用角度来说,要实现 MEC 装置的放大,不仅要提高电子的转移效率,而且要降低投资成本,开发类似石墨颗粒这样的廉价填料型电极,可以获得巨大的表面积,降低 MEC 的运行成本,将是今后 MEC 电极材料的发展方向。

## 2.2 阴极

阴极氢气回收率 (cathodic hydrogen recovery,  $r_{\text{cat}}$ ) 是表征阴极材料对阴极析氢反应的催化效能的重要指标,定义为阴极实际产氢量与由电流计算得到的理论产氢量之比<sup>[9]</sup>。选择合适的阴极材料,提高  $r_{\text{cat}}$  数值一直是 MEC 的研究重点。

### 2.2.1 阴极材料

碳是常用的非金属电极材料,如碳布<sup>[9, 23]</sup>、碳纸<sup>[14]</sup>、石墨颗粒<sup>[27, 30]</sup>等作为 MEC 阴极。由于阴极析氢过电位的存在,析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 很慢,为了加速  $\text{H}_2$  的释放,通常在阴极涂敷催化剂。碳材料涂抹催化剂是常见的阴极形式,Call 和 Logan<sup>[9]</sup>采用 5% 浓度 Nafion 膜溶液与铂碳混合,涂敷在碳布上,获得 96% 阴极氢气回收率和  $3.12 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  的氢气产率。

金属阴极具备碳材料相似的催化活性,Jeremiasse 等<sup>[37]</sup>发现泡沫镍具有比表面积大的特点,作为阴极材料,泡沫镍过电位低于普通镍材料,与载铂钛网接近。在外加电压 1.0 V 条件下,泡沫镍阴极 MEC 获得高达  $50 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  的氢气产率。Yang 等<sup>[38]</sup>的二价钴还原和同步产氢实验也证实了,在二价钴还原、产氢、电流密度等方面,不锈钢网阴极的效果接近碳布,不锈钢网价格低廉,是一种极具前景的阴极材料。

### 2.2.2 阴极催化剂

过渡金属如铁、钛、钼、钴、镍、钨、铈、钡、铂等具有优良催化活性,尤其是铂系金属析氢过电位低,是阴极催化剂的理想材料。大量的文献已经证实了铂的催化活性,而钡却少见报道。实际上,Huang 等<sup>[39]</sup>发现,每毫克钡纳米颗粒可以产生氢气  $15.42 \pm 2.83 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,而每毫克铂黑只有  $0.27 \pm 0.04 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,尽管最终的氢气产量相近,钡纳米颗粒的催化效率却是铂黑的 50 倍,而钡纳米颗粒催化成本低于铂催化,具有代替铂的趋势。

伴随着纳米技术的发展,作为二维材料的  $\text{MoS}_2$  逐渐用于光催化和电催化产氢研究,并显示出了取代目前应用非常广泛的贵金属 Pt 的趋势。Tokash 等<sup>[40]</sup>研究了  $\text{MoS}_2$  的催化效果,与 Pt 相比,在高电流密度下, $\text{MoS}_2$  的析氢过电位降低了 82 mV,电流密度、产氢、COD 去除率等指标均与 Pt 相近,证实了  $\text{MoS}_2$  是一种高效廉价的催化剂。

碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube,

MWCNT)是一种具有高比表面积、高导电性、高催化活性特点的材料,而聚苯胺(polyaniline, PANI)是一种重要的导电聚合物, Yang 等<sup>[41]</sup>将二者混合,开发出了 PANI/MWCNT 阴极催化剂。相同条件下, PANI/MWCNT 和铂碳的阴极氢气回收率均为 57%,产氢量和电流密度相近。线性扫描伏安法分析表明,阴极采用 PANI/MWCNT 在稳定性上优于采用铂碳。Li 等<sup>[42]</sup>也报道了类似的混合物催化剂,含 MoS<sub>2</sub> 纳米复合材料涂布碳纳米管表面构成 MoS<sub>2</sub>/CNT 催化剂,实验证明,该催化剂产氢效果与铂碳相当,成本却极大降低。综上所述,MEC 阴极催化剂研究正向着多元化方向发展。

### 2.2.3 生物阴极

化学催化剂的使用增加了成本,且存在催化失活问题,需要定期更换,这给工程应用带来了不便。生物阴极(biocathode)利用阴极微生物催化产氢,克服了传统催化剂的弊端,引起了广泛关注<sup>[43-46]</sup>。Rozendal 等<sup>[43]</sup>以乙酸盐和氢气作为电子供体,在阳极碳毡富集产电菌后,以氢气作为唯一电子供体继续驯化,最后对调外电路正负极,使驯化好的生物阳极变为生物阴极。在阴极电位-0.7 V 条件下,生物阴极电流密度约-1.2 A/m<sup>2</sup>,是对照电极

(无生物膜的碳毡)的近 4 倍(-0.3 A/m<sup>2</sup>),阴极氢气回收率为 49%,远高于对照电极(25%)。

生物阴极也存在诸多问题,除了氢气扩散到阳极室被消耗以外,生物阴极上生长的产甲烷菌也是产氢的威胁之一,Rozendal 等<sup>[43]</sup>发现生物阴极 MEC 初期的产气都是甲烷,在移除阴极碳源之后,检测到氢气的产生,但是,Jeremiasse 等<sup>[44]</sup>却发现控制碳源来抑制生物阴极产甲烷菌并不能阻止甲烷的产生。Jeremiasse 等<sup>[44]</sup>还发现,由于阴极表面氢离子的消耗导致局部 pH 升高,以及二价阳离子过膜传输到阴极,生物阴极表面上产生了磷酸钙沉淀,抑制了产氢的进行。

上述研究揭示了生物阴极具有取代贵金属催化剂的潜力,其成本低廉、可持续运行的特点有利于工程化,但是,诸多问题也亟需解决。未来生物阴极的研究趋势包括:(1)揭示生物阴极的微生物群落特征和电子转移机制;(2)减少生物阴极 MEC 的启动时间;(3)为达到工程应用要求,需要进一步降低生物阴极的阴极过电位<sup>[43]</sup>;(4)生物阴极上的沉淀物可能会降低其催化活性<sup>[44]</sup>,总之,生物阴极的稳定性有待提高。

根据文献报道,表 1 总结了典型的 MEC 反应

表 1 MEC 反应器构型、电极材料、底物与运行效果

构型	电极材料		底物	电压/V	电流密度	氢气产率	参考文献
	阳极	阴极					
双室	碳布	载铂碳纸	乙酸盐	0.25~0.85	0.88 A·m <sup>-2</sup>	2.9 mol·mol <sup>-1</sup> 乙酸盐	[2]
双室	碳布	载铂碳纸	乙酸盐	0.6	0.19A·m <sup>-2*</sup>	5.7 mmol·mg <sup>-1</sup> 乙酸盐	[21]
双室	碳毡	载铂钛网	乙酸盐	0~0.75	544 mA·m <sup>-2</sup>	0.02 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[3]
双室	碳毡	泡沫镍	乙酸盐	0.5	22.9 A·m <sup>-2</sup>	50 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[37]
双室	碳毡	生物阴极	乙酸盐	阴极电势:-0.7	-1.2 A·m <sup>-2</sup>	0.63 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[43]
双室	碳毡	生物阴极	乙酸盐	0.5	1.4 A·m <sup>-2</sup>	0.04 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[44]
双室	石墨刷	载铂不锈钢网	乙酸盐	0.9	232 A·m <sup>-3</sup>	2.4 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[18]
双室	碳刷	载铂碳布	乙酸盐	0.8	32.6A·m <sup>-3</sup>	0.268 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[19]
双室	碳纸	载铂碳纸	生活污水	0.23~0.59	0.03 mA·m <sup>-2*</sup>	0.031 mg·mg <sup>-1</sup> COD	[14]
双室	活性碳纤维	载钨碳纸	乙酸盐	0.6	-	3.1 L·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>	[53]
双室	石墨颗粒	石墨颗粒	碳酸氢钠	阴极电势:-0.4~1.8	1091 A·m <sup>-3</sup>	12.7 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[46]
单室	碳布	载 NiMo 碳布	乙酸盐	0.3~0.6	270 A·m <sup>-3</sup>	2.0 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[23]
单室	碳布	载铂碳布	乙酸盐	0.3~0.6	9.3 A·m <sup>-2</sup>	0.4 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[29]
单室	碳布	载镍不锈钢网	厌氧折流板反应器出水	0.6	-	1.35 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[54]
单室	石墨毡	生物阴极	乙酸盐和碳酸氢钠	阴极电势:-1.3	951.6 A·m <sup>-3</sup>	8.44 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[45]
单室	碳毡	载镍碳纸	生活污水	1.0	0.42 A·m <sup>-2*</sup>	0.045 L·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>	[11]
单室	碳毡	载铂气体扩散电极	乙酸盐	0~1.2	6 A·m <sup>-2</sup>	6.3 L·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>	[24]
单室	石墨刷	载铂碳布	乙酸盐	0.2~0.8	292 A·m <sup>-3</sup>	3.14 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[9]
单室	石墨刷	不锈钢网	酿酒废水	0.9	7.4 A·m <sup>-3</sup>	0.11 L·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>	[12]
单室	石墨刷	不锈钢网	乙酸盐	0.6~1.2	207 A·m <sup>-3</sup>	2.4 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[25]
单室	碳纤维刷	载铂不锈钢网	乙酸盐	0.9	6.7 A·m <sup>-2*</sup>	每个周期 25 mL	[10]
单室	石墨块	不锈钢网	乙酸盐	0.7	5.7 A·m <sup>-2*</sup>	-	[10]
单室	已富集的生物阳极	载 MoS <sub>2</sub> 碳布	乙酸盐	阳极电势:0.349	11.9 A·m <sup>-2</sup>	-	[40]
单室	石墨球	碳毡	乙酸盐	0.69~1.15	69.3 A·m <sup>-3</sup>	0.59 m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	[28]

注:电流密度和氢气产率取最大值;\*为估计值。



器构型及其采用的电极材料对处理效能的影响。

### 3 结论与展望

MEC 技术的研究,在运行模式上,反应器向大容积、连续流方向发展;在电极材料方面,开发新型电极材料,如以石墨颗粒为代表的三维电极、泡沫镍以及  $\text{MoS}_2$  等;在处理对象方面,从早期的单一类型底物,到复杂废水,底物成分越来越复杂。目前,MEC 研究已不仅局限于产氢和废水处理,还被用于回收金属离子<sup>[47]</sup>,二氧化碳还原制甲酸<sup>[48]</sup>等。尽管取得了许多成果,但是,MEC 技术工程化尚存困难,未来的 MEC 研究将围绕下述内容展开:

MEC 的原理,尤其是电子传递机理和微生物群落与功能尚不清晰;

开发高效廉价的电极材料和催化剂,提高 MEC 的氢气产量;

MEC 技术与其他生物、化学、物理处理技术有机组合,如暗发酵和 MEC 联用<sup>[49]</sup>, $\text{TiO}_2$  光催化阴极制氢<sup>[50]</sup>等,强化对污水的处理效果或者增强微生物的产电活性;

采用太阳能、风能、MFC<sup>[51]</sup>等可持续清洁能源为 MEC 供电,降低 MEC 能耗费用;

放大 MEC 在连续运行过程中,会出现产氢下降、能耗增加和 COD 去除率不稳定等现象<sup>[52]</sup>,连续流放大式 MEC 的运行效能有待提升。

环境治理和能源危机是困扰人类的两大难题,MEC 技术为我们提供了新的思路,相信在未來有关 MEC 反应器设计、两极材料(包括催化剂)等方面将取得更大突破。

### 参考文献

[1] Zhu G, Wu T, Jha A K, et al. Review of bio-hydrogen production and new application in the pollution control via microbial electrolysis cell [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52 (28-30): 5413-5421.

[2] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 4317-4320.

[3] Rozendal R A, Hamelers H V M, Euverink G J W, et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(12): 1632-1640.

[4] Logan B, Cheng S, Watson V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J].

*Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3341-3346.

[5] Park D H, Zeikus J G. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 81(3): 348-355.

[6] 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.

[7] Cheng H, Scott K, Ramshaw C. Intensification of water electrolysis in a centrifugal field [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(11): D172-D177.

[8] Kadir A, Simayi Y, Kalil M S, et al. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas[J]. *Renewable Energy*, 2014, 71: 466-472.

[9] Call D, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3401-3406.

[10] Ullery M L, Logan B E. Comparison of complex effluent treatability in different bench scale microbial electrolysis cells[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 170: 530-537.

[11] Gil-Carrera L, Escapa A, Moreno R, et al. Reduced energy consumption during low strength domestic wastewater treatment in a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 122: 1-7.

[12] Cusick R D, Bryan B, Parker D S, et al. Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 89 (6): 2053-2063.

[13] Rozendal R A, Sleutels T H J A, Hamelers H V M, et al. Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(11): 1757-1762.

[14] Ditzig J, Liu H, Logan B E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(13): 2296-2304.

[15] 刘充, 刘文宗, 王爱杰. 微生物电解池阳极生物膜功能菌群构建及群落特征分析[J]. *微生物学通报*, 2014, 42(5): 845-852.

[16] Villano M, Monaco G, Aulenta F, et al. Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9467-9472.

[17] Mousavi S, Ibrahim S, Aroua M K. Sequential nitrification and denitrification in a novel palm shell granular activated carbon twin-chamber upflow bio-electrochemical reactor for treating ammonium-rich wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 125: 256-266.

[18] Nam J, Logan B E. Optimization of catholyte concentration and anolyte pHs in two chamber microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 18622-18628.

[19] Yossan S, Xiao L, Prasertsan P, et al. Hydrogen production in microbial electrolysis cells: Choice of catholyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(23): 9619-9624.

[20] Wang A, Liu W, Ren N, et al. Reduced internal resistance of mi-

- crobial electrolysis cell (MEC) as factors of configuration and stuffing with granular activated carbon [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010,35(24):13488–13492.
- [21] Liu W, Wang A, Ren N, et al. Electrochemically assisted biohydrogen production from acetate [J]. *Energy & Fuels*, 2008,22(1):159–163.
- [22] He Z, Wagner N, Minter S D, et al. An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance Spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006,40(17):5212–5217.
- [23] Hu H, Fan Y, Liu H. Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious-metal catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009,34 (20): 8535–8542.
- [24] Tartakovsky B, Manuel M F, Wang H, et al. High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009,34 (2): 672–677.
- [25] Zhang Y, Merrill M D, Logan B E. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010,35(21S1):12020–12028.
- [26] Tokash J C, Logan B E. Electrochemical evaluation of molybdenum disulfide as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36 (16):9439–9445.
- [27] Wang A, Cui D, Cheng H, et al. A membrane-free, continuously feeding, single chamber up-flow biocatalyzed electrolysis reactor for nitrobenzene reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,199: 401–409.
- [28] Lee H, Torres C I, Parameswaran P, et al. Fate of H<sub>2</sub> in an Up-flow Single-Chamber Microbial Electrolysis Cell Using a Metal-Catalyst-Free Cathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(20):7971–7976.
- [29] Hu H, Fan Y, Liu H. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells [J]. *Water Research*, 2008,42(15):4172–4178.
- [30] Clauwaert P, Verstraete W. Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009,82(5):829–836.
- [31] 刘春梅, 李俊, 朱恂, 等. 阳极材料及结构对微生物燃料电池性能的影响 [J]. *工程热物学报*, 2013,(06):1127–1129.
- [32] Cheng S, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007,9(3):492–496.
- [33] Wang X, Cheng S, Feng Y, et al. Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(17):6870–6874.
- [34] Feng Y, Yang Q, Wang X, et al. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010,195(7S1):1841–1844.
- [35] Liu J, Liu J, He W, et al. Enhanced electricity generation for microbial fuel cell by using electrochemical oxidation to modify carbon cloth anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2014,265:391–396.
- [36] Lai B, Tang X, Li H, et al. Power production enhancement with a polyaniline modified anode in microbial fuel cells [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2011,28(1):373–377.
- [37] Jeremiasse A W, Hamelers H V M, Saakes M, et al. Ni foam cathode enables high volumetric H<sub>2</sub> production in a microbial electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010,35 (23S1):12716–12723.
- [38] Wang Q, Huang L, Yu H, et al. Assessment of five different cathode materials for Co (II) reduction with simultaneous hydrogen evolution in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015,40(1):184–196.
- [39] Huang Y, Liu X, Sun X, et al. A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36(4):2773–2776.
- [40] Tokash J C, Logan B E. Electrochemical evaluation of molybdenum disulfide as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36 (16):9439–9445.
- [41] Yang Q, Jiang Y, Xu Y, et al. Hydrogen production with polyaniline/multi-walled carbon nanotube cathode catalysts in microbial electrolysis cells [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015,90(7S1):1263–1269.
- [42] Yuan H, Li J, Yuan C, et al. Facile Synthesis of MoS<sub>2</sub>@CNT as an Effective Catalyst for Hydrogen Production in Microbial Electrolysis Cells [J]. *Chemelectrochem*, 2014,1(11S1):1828–1833.
- [43] Rozendal R A, Jeremiasse A W, Hamelers H V M, et al. Hydrogen production with a microbial biocathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(2):629–634.
- [44] Jeremiasse A W, Hamelers E V M, Buisman C J N. Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode [J]. *Bioelectrochemistry*, 2010,78(1S1):39–43.
- [45] Liang D, Liu Y, Peng S, et al. Effects of bicarbonate and cathode potential on hydrogen production in a biocathode electrolysis cell [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014,8 (4):624–630.
- [46] Battle-Vilanova P, Puig S, Gonzalez-Olmos R, et al. Assessment of biotic and abiotic graphite cathodes for hydrogen production in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014,39(3):1297–1305.
- [47] Zhang Y, Yu L, Wu D, et al. Dependency of simultaneous Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) reduction on the cathodes of microbial electrolysis cells self-driven by microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015,273:1103–1113.
- [48] Wang Q, Dong H, Yu H, et al. Enhanced electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid using a two-layer gas diffusion electrode in a microbial electrolysis cell [J]. *Rsc Advances*, 2015,5 (下转第 34 页)



- [1]刘红星, 谢在库, 张成芳等. 用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛[J]. 催化学报. 2003, 24(4): 279-283.
- [2]林晓东, 钟江丽, 张刚等. 催化氧化/两级生物滤池在有机胺废水深度处理工程中的应用[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(3): 79-82.
- [3] 间濂淳, 宫本真二. 水中三乙胺的回收方法: 中国, CN 101058541 B[P]. 2007-10-24.
- [4]周颖, 倪莉芳, 刘丽梅. 废水中三乙胺监测方法的研究-次氯酸钠法[J]. 中国环境监测. 1990, 6(3): 18-19.
- [5] 阎成华. 间歇精馏法从废液中提纯三乙胺的生产方法: 中国, CN 102442913 A[P]. 2010-10-07.
- [6]宣阅, 吴庆安, 周秋火. 一种从水溶液中回收三乙胺的方法: 中国, CN 104045567 A[P]. 2014-04-25.
- [7]于昆. 三乙胺降解菌筛选、降解特性及其颗粒化应用的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.

.....

(上接第 8 页)

- (14):10346-10351.
- [49] Moreno R, Escapa A, Cara J, et al. A two-stage process for hydrogen production from cheese whey: Integration of dark fermentation and biocatalyzed electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1):168-175.
- [50] Chen Q, Liu J, Liu Y, et al. Hydrogen production on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays cathode coupling with bio-anode with additional electricity generation [J]. Journal of Power Sources, 2013, 238:345-349.
- [51] Wu D, Pan Y, Huang L, et al. Complete separation of Cu (II), Co (II) and Li (I) using self-driven MFCs-MECs with stainless steel mesh cathodes under continuous flow conditions [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 147:114-124.
- [52] Escapa A, San-Martin M I, Mateos R, et al. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations [J]. Bioresource Technology, 2015, 180:72-78.
- [53] Huang Y, Liu X, Sun X, et al. A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4):2773-2776.
- [54] Wu T, Zhu G, Jha A K, et al. Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25):11117-11123.

.....

(上接第 30 页)

- search/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1994, 341(1): 1-15.
- [11] 丁春生, 沈嘉辰, 缪佳, 傅洋平, 邹邦文. 改性活性炭吸附饮用水中三氯硝基甲烷的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5):821-826
- [12] 韩严和, 全 燮, 薛大明, 等. 活性炭改性研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1):33-37.
- [13] 范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等. 褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005, 3: 35-39.
- [14] 倪芳明. 改性活性炭的制备及其吸附苯酚性能的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [15] Faria PC, Qrfao JJ, Pereira MF, Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. Water Research, 2005, 39(8): 1461-1470.
- [16] 张晶. 改性 ACF 的制备及性能和对空气中 SO<sub>2</sub> 吸附的研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2009, 18-19.
- [17] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 349-355.
- [18] 周维芝, 李伟伟, 张玉忠, 等. 深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(1): 200-205.
- [19] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [20] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38 (2): 2221-2295.