

双阴极微生物燃料电池同步脱氮产电研究

崔心水^{1,2}, 赵剑强¹, 薛瑶², 薛腾²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西西安710064; 2. 西安工程大学城市规划与市政工程学院, 陕西西安710048)

摘要: 构建了双阴极三室微生物燃料电池(MFCs), 实现了同步脱氮和产电功能, 并对其脱氮机理进行了分析。试验结果表明, 在独立进水间歇运行阶段, 厌氧阳极、好氧阴极和缺氧阴极的最大功率密度分别为1.0、0.34和0.31W/m³, 厌氧阳极室和缺氧阴极室库伦效率分别为(21.4±8.8)%和(49.35±1.0)%, 阳极室对COD和NH₄⁺、-N的去除率分别为(98.9±0.2)%和(46.5±4.0)%, 好氧阴极硝化率接近100%, 缺氧阴极的反硝化率为(45.24-3.8)%。在单一进水连续运行阶段, 厌氧阳极、好氧阴极和缺氧阴极的功率密度分别为1.0、0.4和0.4W/m³, 阳极室和缺氧阴极室库伦效率分别为(2.5±0.2)%和(18.3±0.4)%。当电路断开时, 厌氧阳极室对COD和氨氮的去除率分别降低了9.1%和7.5%, 好氧阴极室的硝化率和缺氧阴极的反硝化率分别降低了4%和8.8%, 系统对COD、NH₄⁺、-N和TN的总去除率分别降低了2.3%、5.8%和15.6%, 说明在MF—Cs产电过程中, 能够促进阳极对有机物的氧化和阴极的硝化、反硝化过程。阳极和缺氧阴极库伦效率较低, 说明存在非产电过程的有机物氧化途径和硝酸盐还原途径。

微生物燃料电池(MFCs)是一种可利用微生物的催化作用, 将有机物中的化学能直接转化为电能的装置, 因其原料来源广泛、操作条件温和、生物相容性好、发电清洁, 且可从有机废物中直接获得能量[1], 已被广泛应用于污水处理、制氢、海水淡化等领域。近几年, 各国学者将MFCs与传统硝化/反硝化工艺相结合, 实现了同步硝化反硝化, 可有效处理含氮废水[2-4]。根据反应器构型, 用来脱氮的MFCs可分为单室、双室和三室3种类型。单室MFCs也称为空气阴极MFCs, 一般利用空气中氧作为电子受体。通过离子交换膜将阳极和阴极分开, 形成阳极室和阴极室就构成了双室MFCs, 可应用于污水脱氮, 即以NO₃⁻作为电子受体在阴极进行反硝化。而三室MFCs构造简单, 能同时去除有机物和氮, 便于驯化适用于不同阴极的微生物, 易于与传统污水处理工艺相结合, 且较双室MFCs产电多, 因此受到关注。但到目前为止, 三室MFCs脱氮的研究主要采用间歇进水, 尚缺少连续进水的相关报道。

因此, 笔者构建了双阴极三室MFCs, 分析了独立间歇进水和单一连续进水两种模式下的脱氮产电效果, 并对双阴极三室MFCs实现同步硝化反硝化脱氮机理进行了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 MFCs的构造

H型双阴极三室MFCs由圆柱形有机玻璃管加工而成, 由两张质子交换膜(PEM)依次分隔成缺氧阴极室、氧阳极室和好氧阴极室, 内部净尺寸分别为12cm×25cm、12cm×25cm和17cm×25cm(见图1)。厌氧阳极室和缺氧阴极室具有电动搅拌机, 并在顶部加盖板, 尽量减少空气进入。好氧阴极室通过空气泵由气泡石供气并起搅拌混合作用, 控制溶解氧浓度为3~5mg/L三张导电石墨碳毡(20cm×30cm×0.5cm)沿短边卷成圆筒状分别放入三室作为电极

². 质子交换膜与液体接触面呈圆形, 有效面积为38.465cm², 与有机玻璃壁接触处用软硅胶片密封, 以防漏水。整个MFCs装置置于恒温[(28±0.5)]水浴池中。

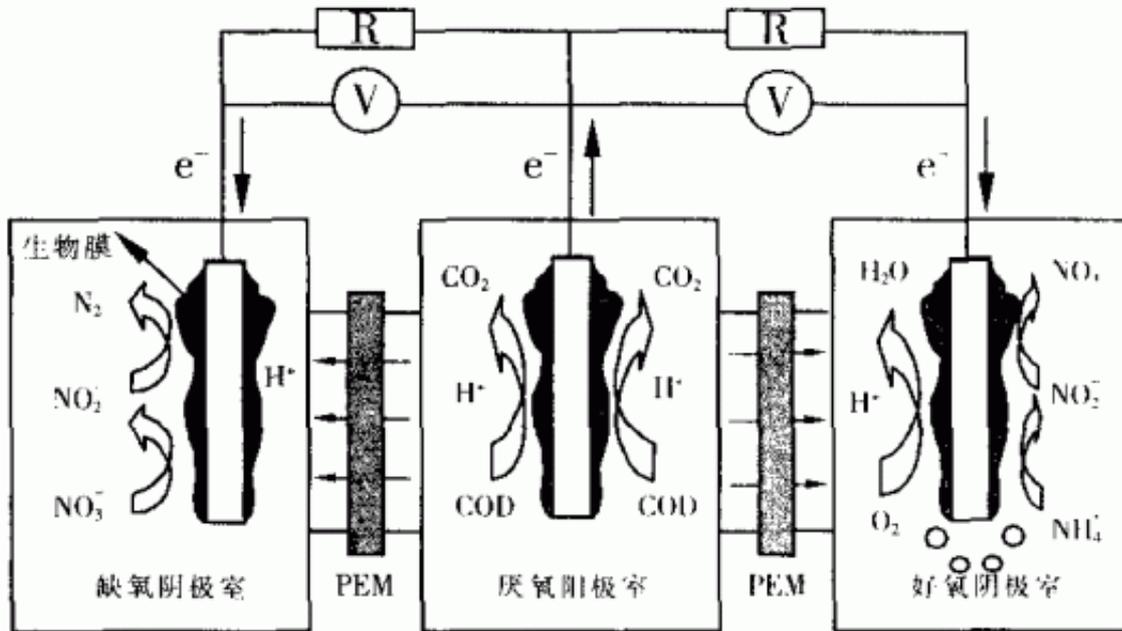


图1 试验原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental principle

1.2材料活化

质子交换膜和导电石墨碳毡在使用前需进行活化，具体活化方法见文献[5]。

1.3试验方法

试验分为两个阶段：独立进水间歇运行阶段（第一阶段）和单一进水连续运行阶段（第二阶段）。第一阶段过程中，为了在每一个电极驯化富集具有相应功能的微生物，并形成生物膜，向三个电极室分别注入了不同组分的培养液，各培养液组分构成详见文献[6]。三室分别接种来自西安北石桥污水处理厂二沉池的回流污泥，接种量占各室有效容积的30%。试验中，每一周期进水结束后，当阳极与缺氧阴极之间的电压降到10mV以下时，三室同时全部换入新的培养液，进入下一周期，连续三个周期的最大输出电压相近时，视为系统驯化完成。这一阶段，各室液面高度相同，液体总体积分别为2.453、2.453和4.729L。系统驯化完成后，进入第二阶段，这一阶段仅有一种培养液（组分与第一阶段阳极培养液相同）连续泵入阳极室，依次自流经过好氧阴极室和缺氧阴极室后排出，当输出电压变化不大时，视为系统达到稳定状态。这一阶段，厌氧阳极室、好氧阴极室和缺氧阴极室的液面高度分别为21.4、21和20.5cm，各室液体总体积分别为2.611、4.956和2.509L。利用计量泵控制进水时的流量为10.1L/d，系统总水力停留时间（HRT）为24h。系统稳定运行一段时间后，将电路断开48h，分析电流对底物去除率的影响。

1.4测定项目和方法

输出电压由数据采集系统每隔5min自动记录一次。间歇运行时库伦效率CE按式（1）[7]计算，连续运行时按式（2）[8]计算。

$$CE = \frac{M \int_0^t I dt}{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$CE = \frac{MI}{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot Q} \cdot 100\% \quad (2)$$

式中, F 为法拉第常数; Q 为阳极或阴极进水流
量, L/s ; ΔC 为阳极进、出水 COD 浓度差或阴极进、
出水 $NO_3^- - N$ 浓度差, g/L ; M 为氧或氮的摩尔质
量; n 为去除单位污染物所转移的电子数, 计算阳极
时 $n = 2$, 计算阴极时 $n = 5$; I 为电流, A ; V 为阴、阳极
室的净容积, L 。

所有常规水质指标均按照《水和废水监测分析方法》(第4版)检测。

2结果与讨论

2.1 第一阶段脱氮产电特性

经过37d(5个周期)的间歇运行, 好氧阴极和缺氧阴极最大电压分别达到了 (282 ± 7.0) 和 (195 ± 6.6) mV, 厌氧
阳极、好氧阴极和缺氧阴极的最大功率密度
分别为1.0、0.34和0.31 W/m^3

。对于该双阴极MFCs而言, 好氧阴极和厌氧阴极共用了一个阳极, 在外部电阻相同的条件下, 电子驱动力取决于阴
极的电势。MFCs工作时, 电极电势又可以根据电解液电子受体或电子供体的氧化还原位点来预测。氧的氧化还原电
位为0.82V, 高于硝酸根的氧化还原电位(0.74V)。因此, 好氧阴极最大理论电位要高于缺氧阴极。由于硝酸根的消
耗, 电势快速降低, 造成与好氧阴极的电压变化趋势不同, 缺氧阴极电压在达到峰值后迅速减小。一个周期内, 好氧
阴极和缺氧阴极通过的电量分别为 (1539.4 ± 14.1) 和 (943.5 ± 20.0) C, 根据理论计算, 阳极降解有机物[进水COD
为 (396.8 ± 10.4) mg/L, 出水COD为 (4.5 ± 0.9) mg/L]能够产生的电子总数为 (11606 ± 278.3) C, 缺氧阴极[进水
 $NO_3^- - N$ 为 (50.0 ± 1.2) mg/L, 出水 NO_3^-
 $- N$ 为 (31.7 ± 0.7) mg/L]反硝化所需电子总数为 (1913.1 ± 161.8) C, 说明阳极有 $(21.4 \pm 8.8)\%$ 的电子可产生通过
好氧阴极和缺氧阴极的电流, 根据缺氧阴极 NO_3^-
 $- N$ 浓度变化计算的库伦效率为 $(49.35 \pm 1.0)\%$, 说明存在其他脱氮途径, 例如利用异化硝酸盐生成的铵和微生物内
源呼吸提供的电子进行反硝化[9,10], 尚需要更深入的研究。阳极库伦效率只有 $(21.4 \pm 8.8)\%$, Freguia等[11]发现微
生物生长是间歇运行过程中降低阳极库伦效率的主要原因, 另外有机物的发酵和产甲烷过程, 以及氧气从阴极扩散到
阳极也会消耗电子, 降低阳极库伦效率[9]。

对于该双阴极MFCs系统, 不同的电极进行着不同的生化反应过程。厌氧阳极氧化葡萄糖(降解COD)产生电子,
电子从阳极通过外电路传递到两个阴极。好氧阴极接受电子实现氧的还原和氨氮的氧化, 而缺氧阴极利用阳极传递来
的电子进行生物电化学反应, 从而实现了同步硝化反硝化脱氮产电过程。

图2为系统达到稳定状态后各室出水氮的平均浓度。可知, 阳极出水氨氮浓度仍然较高, 为 (26.9 ± 2.0) mg/L, 去
除率为 $(46.5 \pm 4.0)\%$, 有少量硝态氮出现, 未检测到亚硝态氮, COD浓度很低, COD去除率高达 $(98.9 \pm 0.2)\%$ 。
好氧阴极出水硝态氮浓度高达 (49.8 ± 1.2) mg/L, 同时含有 (2.2 ± 1.1) mg/L氨氮和 (1.7 ± 0.9) mg/L亚硝态氮, 说明硝

化效果很好，未出现亚硝态氮积累现象。而缺氧阴极对硝态氮的去除率为 $(45.2 \pm 3.8)\%$ ，出水未检测出亚硝态氮，但检测到了较高浓度的氨氮 $[(11.34 \pm 0.9) \text{ mg/L}]$ ，这主要是由于铵根离子在电流和浓度差的作用下从阳极透过质子交换膜扩散到阴极的缘故[12-15]。正因如此，好氧阴极出水总氮浓度高于其进水。

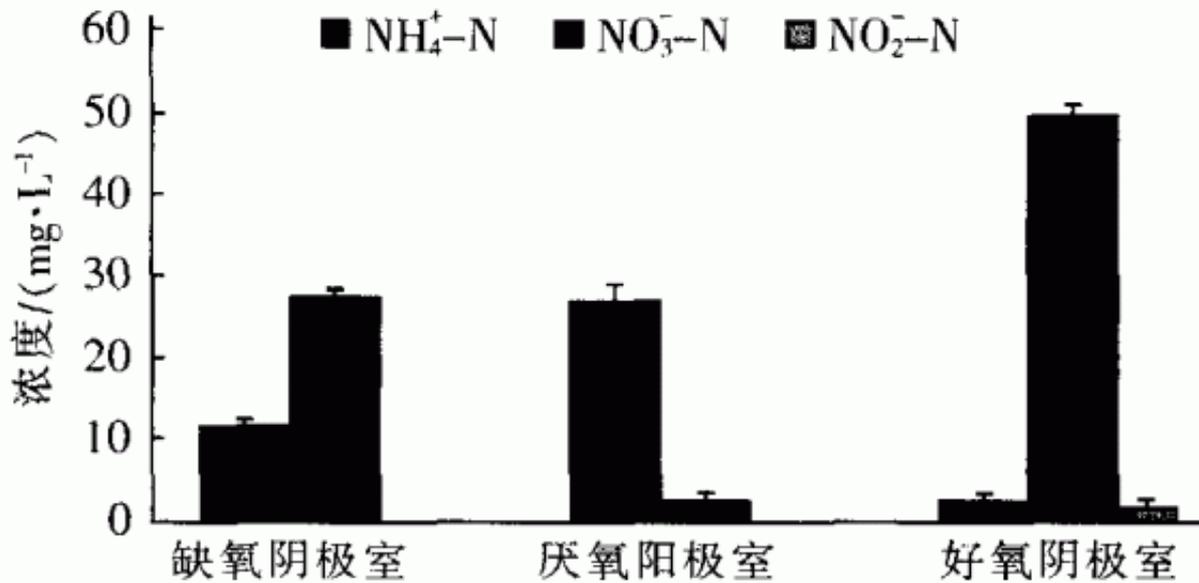


图2 各室出水氮平均浓度

Fig. 2 Nitrogen concentration of each chamber effluent

2.2 第二阶段脱氮产电特性

由于在第一阶段各电极已成功富集了具有相应功能的微生物，因此在连续运行阶段，系统很快达到稳定状态。在稳定状态下，好氧阴极和缺氧阴极输出电压分别达到 (295 ± 2.2) 和 (225 ± 2.3) mV，都高于间歇运行阶段的最大输出电压，功率密度均为 0.4 W/m^3 ，阳极的功率密度为 1.0 W/m^3 。

这可能与MFC的构型有关。厌氧阳极库伦效率仅为 $(2.5 \pm 0.2)\%$ ，说明COD在阳极室降解过程中发酵和产甲烷等非产电过程占据了主导地位，这也是整个系统产电水平低的主要原因。缺氧阴极库伦效率只有 $(18.3 \pm 0.4)\%$ ，说明存在其他非生物电化学反应途径。系统连续进水稳定运行3d后，将电路断开48h。由于在开路条件下，产电微生物不能正常传递电子会导致其电化活性降低[10,16]，因此当电路再次连通，好氧阴极和缺氧阴极的初始输出电压分别只有191和109mV，低于电路断开前的输出电压。但当电路再次连通后，10h内输出电压又恢复到电路断开前的水平。

在整个单一进水连续运行阶段，COD、氨氮和总氮去除率的变化规律与输出电压一致。表1为这一阶段稳定状况下系统进出水COD、氨氮、硝态氮、亚硝态氮和总氮的平均浓度。可以看出，系统在电路闭合的情况下，76%的进水COD在厌氧阳极室被去除，剩余近24%的COD几乎全部在好氧阴极室被氧化，最终COD总去除率为 $(99.4 \pm 0.8)\%$ 。进水中26%的氨氮在厌氧阳极室被去除，剩余74%的氨氮在好氧阴极室被氧化成了硝酸根，硝酸根在缺氧阴极室利用阳极室葡萄糖氧化所提供的电子进行生物电化反硝化，由于本系统阳极库伦效率很低，能向阴极提供的电子十分有限，因此生物电化反硝化效率只有19.9%，缺氧阴极出水硝态氮浓度较高，为 $(24.9 \pm 0.5) \text{ mg/L}$ ，最终总氮去除率为 $(40.6 \pm 1.8)\%$ 。

表 1 单一进水连续运行阶段各底物去除率
Tab.1 Removal efficiencies of substrate for single-continuous feeding phase

| 项 目 | 测试指标 | 进水浓度/ (mg · L ⁻¹) | 出水浓度/(mg · L ⁻¹) | | | 总去除率/% |
|------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| | | | 厌氧阳极 | 好氧阴极 | 缺氧阴极 | |
| 电路闭合 | COD | 395.6 ± 15.3 | 94.8 ± 6.6 | 2.8 ± 1.0 | 2.5 ± 1.2 | 99.4 ± 0.8 |
| | NH ₄ ⁺ - N | 49.3 ± 1.7 | 36.5 ± 2.3 | 1.4 ± 0.7 | 4.2 ± 0.5 | 91.5 ± 0.9 |
| | NO ₃ ⁻ - N | n. d. | n. d. | 31.1 ± 1.1 | 24.9 ± 0.5 | — |
| | NO ₂ ⁻ - N | n. d. | n. d. | 0.5 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | — |
| | TN | 49.3 ± 1.7 | 36.5 ± 2.3 | 33 ± 1.3 | 29.3 ± 0.7 | 40.6 ± 1.8 |
| 电路断开 | COD | 396.8 ± 23.5 | 131.2 ± 8.5 | 63.0 ± 2.1 | 11.4 ± 4.2 | 97.1 ± 0.5 |
| | NH ₄ ⁺ - N | 49.6 ± 2.4 | 40.4 ± 1.3 | 6.4 ± 0.8 | 7.1 ± 0.6 | 85.7 ± 2.5 |
| | NO ₃ ⁻ - N | n. d. | n. d. | 33.1 ± 1.1 | 29.4 ± 0.7 | — |
| | NO ₂ ⁻ - N | n. d. | n. d. | 1.2 ± 0.1 | 0.7 ± 0.0 | — |
| | TN | 49.6 ± 2.4 | 40.4 ± 1.3 | 40.7 ± 1.4 | 37.2 ± 0.9 | 25.0 ± 2.6 |

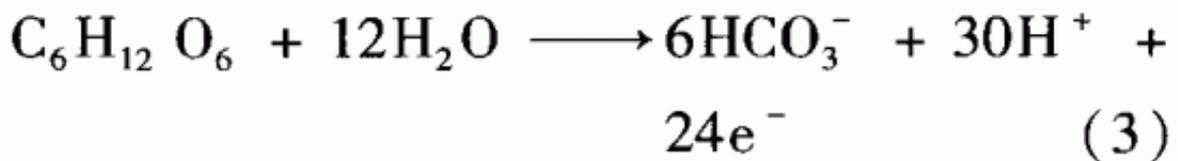
注： n. d. 代表未检出。

当电路断开后，厌氧阳极室对COD和氨氮的去除率分别从76%和26%降低到66.9%和18.5%，好氧阴极室的硝化率和缺氧阴极的反硝化率分别从85.2%和20%降低到81.2%和11.2%。与电路闭合时相比，系统COD、氨氮和总氮的总去除率分别降低了2.3%、5.8%和15.6%，说明在电路闭合情况下，阳极产生的电子传递到阴极产生电流，能够提高微生物的活性，促进阳极有机物氧化和阴极硝化、反硝化过程，提高系统脱氮效率，这与Oon等[10]的研究结果一致。

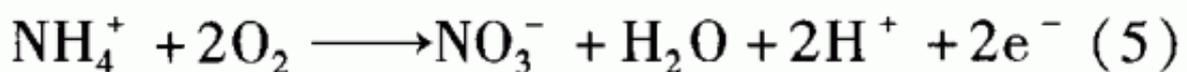
2.3 三室双阴极MFCs脱氮机理

三室双阴极MFCs中，在不同的微生物催化作用下，各电极室发生着式(3)~(6)的反应[17-19]。

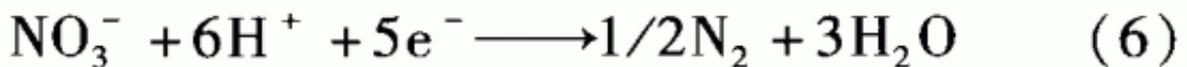
厌氧阳极室：



好氧阴极室：



缺氧阴极室：



在阳极室葡萄糖氧化产生的电子从阳极传递到阴极，好氧阴极利用阳极产生电子进行氧的还原和氨的硝化。硝化是一个自养过程，氨氧化菌和硝化细菌从氨氧化过程中获得生长所需的能量，缺氧阴极利用阳极产生的电子进行生物电化学反硝化。通过三个电极的协同作用，实现了三室双阴极MFCs的同步除碳脱氮作用。

试验发现，该MFCs系统阳极室出现了明显的氨损失现象，独立间歇进水阶段，阳极室对氨氮的去除率为(46.5 ± 4.0)%，单一连续进水阶段电路闭合和断开时对氨氮的去除率分别为26%和18.5%。Min等[20]认为，对于双室MFCs，阳极氨损失主要是铵根离子的跨膜扩散造成的。在本系统中，无论电路闭合还是断开，缺氧阴极室出水的氨氮浓度都

略高于好氧阴极出水。铵根离子从阳极室向好氧阴极室的扩散，对系统脱氮作用没有明显影响，因为在好氧阴极室，扩散过来的铵根离子将与阳极出水中的铵根离子一起被氧化成硝态氮，进而在缺氧阴极室被去除。而从阳极室向缺氧阴极室扩散的铵根离子却会降低整个系统的脱氮率，因为它会留存在缺氧阴极的出水中，从而降低了总氮的去除率。阴极室出水氨氮浓度高于进水的另两种可能原因是：硝酸盐异化还原为铵（DNRA）和微生物内源呼吸生成氨。

本系统中，三室双阴极MFCs缺氧阴极的库伦效率较低，也说明存在DNRA过程的可能性。综上所述，本试验构建的三室双阴极MFCs在阳极室氨氮跨膜扩散、好氧阴极室硝化、缺氧阴极室生物电化学反应硝化和DNRA等共同作用下完成脱氮。

3结论

成功构建了三室双阴极MFCs，并实现了同步脱氮除碳产电功能。该MFCs具有良好的COD降解性能，无论是独立间歇进水还是单一连续进水，去除率约为99%。但脱氮产电性能有待提高。许多因素都制约着MFCs的生物电化学过程，如外部电阻、进水负荷、水力停留时间等，但认为不合理的MFCs构型对本试验结果影响最大，较小的质子交换膜面积和较大的电极间距都限制了生物电化学过程，因此需要针对提高系统的脱氮产电性能对三室双阴极MFCs的构型进行优化。

MFCs产电过程能够提高微生物的活性，促进阳极有机物氧化和阴极硝化、反硝化过程，提高系统脱氮性能。

阳极室氨氮跨膜扩散、好氧阴极室硝化、缺氧阴极室生物电化学反应硝化和DNRA等作用实现了三室双阴极MFCs的脱氮过程。

参考文献：

- [1] 谢婷玉,荆肇乾,徐佳莹. 生物阴极型微生物燃料电池脱氮研究进展[J]. 应用化工,2016,45(7):1354 - 1358.
Xie Tingyu, Jing Zhaoqian, Xu Jiaying. Research progress in biocathode microbial fuel cell for nitrogen removal[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45 (7) : 1354 - 1358 (in Chinese).
- [2] 黄霞,范明志,梁鹏,等. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给水排水,2007,23(3):8 - 13.
Huang Xia, Fan Mingzhi, Liang Peng, *et al.* Influence of anodic characters of microbial fuel cell on power generation performance[J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(3):8 - 13 (in Chinese).
- [3] 罗净净,周少奇,许明熠,等. 单室微生物燃料电池产电与脱氮除磷的研究[J]. 环境科学学报,2016,36(6):1955 - 1961.
Luo Jingjing, Zhou Shaoqi, Xu Mingyi, *et al.* Electricity generation and recovery of nitrogen and phosphorus in the single-chamber microbial fuel cell[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36 (6) : 1955 - 1961 (in Chinese).
- [4] 陶琴琴. 微生物燃料电池同步脱氮除磷及产电性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
Tao Qinqin. Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Re-

- removal and Electricity Generation in Microbial Fuel Cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [5] 王晓丽. 质子交换膜燃料电池膜电极结构研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2006.
Wang Xiaoli. Studies on Membrane Electrode Assembly of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2006(in Chinese).
- [6] Xie S,Liang P,Chen Y,*et al.* Simultaneous carbon and nitrogen removal using an oxic/anoxic-biocathode microbial fuel cells coupled system[J]. *Bioresour Technol*, 2011,102(1):348 – 354.
- [7] Logan B E,Hamelers B,Rozendal R,*et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environ Sci Technol*,2006,40(17):5181 – 5192.
- [8] 李金涛,张少辉. 反硝化微生物燃料电池的基础研究[J]. *中国环境科学*,2012,32(4):617 – 622.
Li Jintao,Zhang Shaohui. Basic research on denitrifying microbial fuel cell[J]. *China Environmental Science*, 2012,32(4):617 – 622(in Chinese).
- [9] Zhu G C,Onodera T,Tandukar M,*et al.* Simultaneous carbon removal, denitrification and power generation in a membrane-less microbial fuel cell [J]. *Bioresour Technol*,2013,146:1 – 6.
- [10] Oon Y S,Ong S A,Ho L N,*et al.* Long-term operation of double chambered microbial fuel cell for bio-electro denitrification [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2016, 39 (6):893 – 900.
- [11] Freguia S,Rabaey K,Yuan Z G,*et al.* Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation [J]. *Environ Sci Technol*,2007,41(8):2915 – 2921.
- [12] Zhang F,He Z. Simultaneous nitrification and denitrification with electricity generation in dual-cathode microbial fuel cells[J]. *J Chem Technol Biotechnol*,2012,87(1):153 – 159.
- [13] Kim J R,Zuo Y,Regan J M,*et al.* Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater[J]. *Biotechnol Bioeng*,2008,99(5):1120 – 1127.
- [14] 张建民,杨赛风,崔心水,等. 微生物燃料电池阳极氨损失机理研究[J]. *中国给水排水*,2016,32(5):38 – 42.
Zhang Jianmin,Yang Saifeng,Cui Xinshui,*et al.* Mechanism of ammonia loss in anode chamber of two-chamber

- microbial fuel cell [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(5):38 – 42 (in Chinese).
- [15] 张永宜. 氨迁移对阴极反硝化双室微生物燃料电池产电性能及脱氮效率的影响实验[D]. 西安:长安大学, 2014.
- Zhang Yongyi. An Experiment on the Effect of Ammonia Migration to the Electricity Generation Performance and Denitrification Efficiency of Cathode Denitrification Dual-chamber Microbial Fuel Cell [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014 (in Chinese).
- [16] Jia Y H, Tran H T, Kim D H, *et al.* Simultaneous organics removal and bio-electrochemical denitrification in microbial fuel cells [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2008, 31(4):315 – 321.
- [17] Gude V G. Wastewater treatment in microbial fuel cells – an overview [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 122:287 – 307.
- [18] Lee K Y, Ryu W S, Cho S I, *et al.* Comparative study on power generation of dual-cathode microbial fuel cell according to polarization methods [J]. *Water Res*, 2015, 84:43 – 48.
- [19] Sun H S, Xu S J, Zhuang G Q, *et al.* Performance and recent improvement in microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal; A review [J]. *J Environ Sci*, 2016, 39:242 – 248.
- [20] Min B, Kim J R, Oh S, *et al.* Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. *Water Res*, 2005, 39(20):4961 – 4968.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/164991.html>