



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202304079

中图分类号 X703

文献标识码 A

苏志强, 付国楷, 王雪原, 等. 四室微生物燃料电池同步脱氮除碳及产电性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2879-2890. [SU Zhiqiang, FU Guokai, WANG Xueyuan, et al. Simultaneous nitrogen and carbon removal and electricity generation in four-chamber microbial fuel cell[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2879-2890.]

四室微生物燃料电池同步脱氮除碳及产电性能

苏志强¹, 付国楷^{1,✉}, 王雪原², 张玉², 曾中平²

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 成都 610081

摘 要 微生物燃料电池近年来被证实可以用来同步脱氮, 然而微生物燃料电池中阴阳极室通常以不同成分的污水作为底物。为了实现废水脱氮, 往往需要进行出水调配或停曝等复杂的操作。为解决上述问题, 本研究构建了阴极硝化耦合阳极反硝化的四室微生物燃料电池 (four chamber microbial fuel cell, FC-MFC), 阳极室与阴极室之间用阳离子交换膜 (cation exchange membrane, CEM) 与阴离子交换膜 (anion exchange membrane, AEM) 进行交替分隔。在浓度差作用下离子进行定向迁移, 最终实现阳极室有机物和氨氮的同步去除。探讨了阳极 COD(即进水碳氮比) 对 FC-MFC 产电及污染物去除效果的影响, 并分析 FC-MFC 的氮去除途径。结果表明: 随着阳极室 COD 的增加, 各 MFC 模块的产电周期、峰值输出电压和最大功率密度随之增加, 同时阳极室 COD 和 TN 的去除率也呈上升趋势, 该系统对高碳氮比污水具有良好的抵抗负荷。当进水 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度分别为 $1\ 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 个 MFC 模块的峰值输出电压介于 $526\sim 619\ \text{mV}$, 最大功率密度为 $103.47\sim 121.00\ \text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 阳极室 COD 去除率和 TN 去除率分别高达 94% 和 96% 以上。氮去除途径分析结果表明, 阳极室微生物吸附代谢作用、阴极室内源反硝化、阴极室通过 AEM 迁移至后序位阳极室进行反硝化过程分别贡献了 25.96%~25.97%、0.91%~5.18%、68.87%~73.20%。

关键词 阳极反硝化; 阴极硝化; 阳离子交换膜; 阴离子交换膜; 阳极 COD; 微生物燃料电池

氮是蛋白质、酶、核酸、氨氧化细菌、硝化细菌和反硝化细菌所必须的^[1]。然而过量的氨氮会损害水生环境, 导致水体富营养化和溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 下降, 最终导致鱼类和其它水生生物死亡^[2-3]。MFC 现在被认为是一种很有前景的技术, 与其它好氧技术和厌氧技术相比, MFC 具有污泥产量较低以及去除污染物同时进行能源回收等优点^[4]。近些年, 通过将 MFC 与传统的脱氮工艺相结合, 从而实现污水同步脱氮产电引起人们的广泛关注^[5-7]。王佳琪等^[8]探讨了碳氮比对单室 MFC 产电及污染物去除效果的影响, 然而当碳氮比为 7 时, MFC 的脱氮功能受到严重的抑制。与单室 MFC 相比, 双室 MFC 中阴极室和阳极室发生的反应相对独立, 相互干扰较小。因此当 MFC 与传统脱氮工艺相结合时更多采用的是双室 MFC, 可以依据功能的不同进行灵活的配置。

生物电营养反硝化是近年来一种新兴技术, 其可以用电而不是有机物作为电子供体^[9-10]。2007 年 CLAUWAERT 等^[11]以乙酸盐为阳极底物, 不含有机物的 NO_3^- 污水为阴极底物构建双室 MFC 实现阴极完全脱氮。DING 等^[12]探究了阴极不同接种污泥对电营养反硝化的影响, 优化了接种污泥选取策略。虽然电营养反硝化 MFC 中 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 可以从阴极中获得电子, 然而这些电子来自于阳极上的碳氧化。从来源上看, 碳仍然是反硝化过程的主要电子供体来源。因此, 电营养反硝化 MFC 的阳极底物通常为含氮废水而阴极底物为单一的硝酸盐废水, 而实际污水往往含有有机物、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等多种污染物。VIRDIS 等^[13]在废水中应用完全脱氮的 MFC, 使用 1 个独立的硝化反应器与 1 个双室 MFC 结合。含乙酸钠和氨氮的合成废水被连续送入 MFC 的阳极室, 然后阳极室出水流入外部硝化反应器进行硝化反应, 最后进入 MFC 的阴

收稿日期: 2023-04-18; 录用日期: 2023-06-29

第一作者: 苏志强 (1997—), 男, 硕士研究生, 1159596060@qq.com; ✉通信作者: 付国楷 (1979—), 男, 博士, 副教授, fuguokai@163.com

极室利用阳极传递的电子进行反硝化。然而,采用外部硝化反应器的系统设计额外增加了建设成本。VIRDIS 等^[14]通过控制阴极室中的曝气强度,克服了这一弱点,将同步硝化反硝化与 MFC 进行结合。ZHANG 等^[15]通过构建阴极混合生物膜 MFC,在碳源充足的盛宴阶段实现同步硝化反硝化,但在碳源缺乏的饥荒阶段则需要进行停曝利用电营养反硝化进行脱氮,然而低 DO 虽然有利于脱氮但对产电不利。同步硝化反硝化需要精确控制 DO、pH 等操作条件,操作复杂。为解决反硝化菌在好氧阴极难以富集和脱氮效果差的问题,ZHANG 等^[16]构建阳极反硝化 MFC 进行脱氮,使阴极硝化产生的 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 通过 AEM 迁移到厌氧阳极室中进行反硝化。黄丽巧等^[17]通过构建阴极硝化耦合阳极反硝化的双室 MFC,探究了以 AEM 作为分隔膜的 MFC(AEM-MFC)和以 CEM 作为分隔膜的 MFC(CEM-MFC)的脱氮性能,结果表明当阴极 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 投加 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,AEM-MFC 只需要 66 h 即可完全去除总氮,而相同条件下,CEM-MFC 需要 26 d 才能达到相同的脱氮效果。虽然阳极反硝化 MFC 具有良好的脱氮效果,但由于 AEM 的阻隔作用,阳极室中的 NH_4^+ 无法得到有效去除,仍需要进一步处理。

目前双室 MFC 的阴阳极室通常以不同成分的污水作为底物。阴极脱氮型 MFC 为处理同一种污水,有的增设外部硝化反应器或蠕动泵等设施从而增加了建设成本,有的对 DO 进行调控,通过调节曝气强度/曝气时间实现硝化与反硝化,操作复杂。而阳极脱氮型 MFC 阳极室与阴极室的分隔膜通常采用 AEM,由于 AEM 对阳离子的阻隔作用,阳极室中的 NH_4^+ 无法得到有效去除。因此,本研究构建了一种 CEM 与 AEM 交替排列的 FC-MFC,操作简单且无需外部硝化反应器等外部设施。阳极室与阴极室之间用 CEM 与 AEM 进行交替分隔,在浓度差作用下离子进行迁移,最终实现阳极室中有机物和氨氮的同步去除。通过改变阳极室 COD(P1、P2、P3 和 P4 分别为 500、700、900 和 $1\ 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),设置不同进水碳氮比,探究不同阳极 COD 对 FC-MFC 污染物去除及产电性能的影响。并以 P4 工况为例,分析 FC-MFC 氮去除途径。

1 材料与方法

1.1 FC-MFC 的构造

FC-MFC 由 2 个阳极室与 2 个阴极室组成。序列的首位为阳极室,序列的末位为阴极室,且末位阴极室与首位阳极室相连形成循环序列。按照序列次序,位于前序位的阳极室与后序位阴极室之间安装有 CEM,位于前序位的阴极室与后序位的阳极室之间安装有 AEM。电极室序列排布顺序分别为第 1 阳极室、第 1 阴极室、第 2 阳极室和第 2 阴极室。按照上述排布顺序将 4 个电极室依次连接,形成如图 1 所示的外形呈方形的 FC-MFC。

阳极室和阴极室的外观呈方形,材质为有机玻璃。反应器顶端设有电解液更换孔道、参比电极孔道与电极安置孔道,电解液更换孔道与参比电极孔道为 8 mm,电极孔道尺寸为 2 mm。阳极室和阴极室的有效工作体积均为 500 mL,CEM 和 AEM 横截面积为 $42\text{ cm}^2(6\text{ cm}\times 7\text{ cm})$ 。阳极和阴极电极均为碳毡,碳毡尺寸为 $5\text{ cm}\times 6\text{ cm}\times 3\text{ mm}$ 。电极相邻安置在每个 CEM 和 AEM 的两侧,相邻的电极通过连接 $1\ 000\ \Omega$ 的外部电阻形成闭合回路,形成 4 个 MFC 模块 MFC1、MFC2、MFC3 和 MFC4。外部电路连接采用独立电路连接,每个 MFC 模块单独与 1 个外部电阻连接。阴极室采用鼓风曝气,阴极室 DO 通过转子流量计进行调节,控制 DO 在 $(5.5\pm 0.5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在阳极室和阴极室电解液施加磁力搅拌以避免短流。所有实验均在 $(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 的室温下进行。

1.2 实验方法

该实验采用间歇培养的模式,将实验室驯化的 30 mL 反硝化污泥和 30 mL 自养硝化污泥分别注入阳极室和阴极室中进行接种。阳极电解液为模拟含氨废水,阴极电解液为含无机盐的缓冲溶液。电解液主要成分为每升水中包含:0.1 g KCl、0.5 g NaCl、0.015 g CaCl_2 、0.02 g $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、14.15 g $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、5.166 g KH_2PO_4 、1 mL 的微量元素和 1 mL 维生素^[17]。除此之外,阳极电解液含有 $0.4684\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (COD 为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $0.3824\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ (氨氮为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),阴极电解液中含有 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 。当其中 1 个 MFC 模块低于 50 mV 时即认定产电周期结束,此时更换阳极和阴极电解液,在至少连续 3 个产电周期电池均能达到相似电压(相差不超过 5%)时,认为 FC-MFC 启动成功。

FC-MFC 成功启动后实验分为 2 个阶段:第 1 阶段,改变 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 质量浓度(即改变 C/N 比),设置 4 个 COD 水平:500(P1)、700(P2)、900(P3)和 $1\ 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (P4)。每改变 1 次工况,先运行 1 个周期使微生物适应该工况,再连续监测 1 个周期阳极室和阴极室中污染物和 pH 的变化,并考察系统产电性能。第

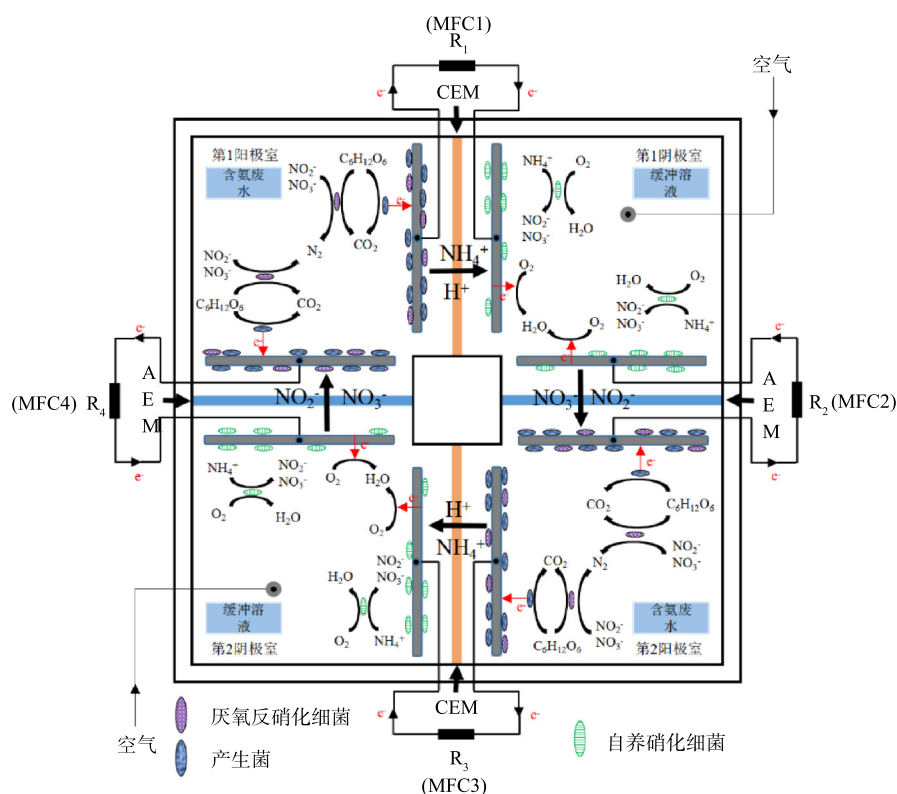


图1 FC-MFC 示意原理图

Fig. 1 Schematic diagram of FC-MFC

2 阶段, 待第 1 阶段实验结束, 以 P4 工况为例, 探究 FC-MFC 氮去除途径和各部分的贡献度。

1.3 测定项目与方法

由电压采集系统 (DAS, PISO-813, 台湾泓格) 每隔 1 min 自动记录一次 $MFC_i (i=1, 2, 3, 4)$ 模块输出电压。功率密度曲线在电压稳定阶段采用变电阻法测定, 输出电流和功率密度的计算按照已有研究进行^[18], 根据功率密度曲线可得 MFC_i 模块最大功率密度。电流通过式 (1) 进行计算。功率密度根据式 (2) 计算。

$$I_i = \frac{U_i}{R_i} \quad (1)$$

式中: I_i 分别为 MFC_i 外部电路通过的电流, mA; U_i 分别为 MFC_i 模块输出电压, mV; R_i 分别为 MFC_i 模块外部电阻, Ω 。

$$P_i = \frac{U_i I_i}{A} \quad (2)$$

式中: P_i 分别为 MFC_i 模块输出功率密度, $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$; U_i 分别为 MFC_i 模块输出电压, V; I_i 分别为 MFC_i 外部电路通过的电流, mA; A 为电极双侧表面积, m^2 。

库伦效率 (coulombic efficiency, CE) 为回收的电子与有机物质能提供的电子之比。根据图 1 所示, 与传统双室 MFC 有所不同, 以 FC-MFC 中的第 1 阳极室为例, 第 1 阳极室中微生物氧化有机物的电子一部分通过 R_1 , 一部分通过 R_4 。因此间歇运行时 CE 按式 (3) 计算。系统发电过程的能量输出通过式 (4) 计算。阴极室曝气消耗的能量通过式 (5) 计算。

$$Q = \frac{M_{\text{COD}} \left(\int_0^t I_1 dt + \int_0^t I_4 dt \right)}{F b V_{\text{an}} \Delta \text{COD}} \quad (3)$$

式中: Q 为库伦效率, %; M_{COD} 为基于 O_2 的 COD 摩尔质量, $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; t 为产电周期, s; I_1 为 MFC_1 外

部电阻 R_1 通过的电流, A; I_4 为 MFC4 外部电阻 R_4 通过的电流, A; F 为法拉第常数, $96\ 485.34\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; b 为每摩尔 O_2 还原转换的电子摩尔数, 取 4; V_{an} 为第 1 阳极室有效容积, m^3 ; ΔCOD 为第 1 阳极室 COD 的变化量, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

$$W = \frac{\int_0^t UI dt}{1000} \quad (4)$$

式中: W 为系统发电过程的能量输出, KJ; U 为电池输出电压, V; I 为电池输出电流, A; t 为产电周期, s。

$$W_{\text{ac}} = \frac{P_1 \lambda T}{3.6 \times 2.73 \times 10^8 (\lambda - 1) \rho_0 \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\lambda}} - 1 \right) Q_g} t_{\text{ac}} \quad (5)$$

式中: W_{ac} 为阴极室曝气消耗的能量, KJ; P_1 为标准大气压, $101\ 325\ \text{Pa}$; P_2 为鼓风机入口压力, Pa; T 为温度, $298\ \text{K}$; λ 为曝气常数, 取 1.4; ζ 为鼓风机效率, 取 0.8; ρ_0 为标准条件下的空气密度, $1.29\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; Q_g 为曝气流量, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$; t_{ac} 为曝气时间, s。

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, 采用微型酸度计监测 pH。

2 结果与讨论

2.1 阳极 COD 对 FC-MFC 的 COD 去除率和产电性能的影响

以不同 COD 的含氨废水为阳极底物时 FC-MFC 的输出电压如图 2 所示。P1、P2、P3 和 P4 时的产电周期和各 MFC 模块的峰值电压存在差异。在 P1、P2、P3 和 P4 工况下, FC-MFC 的产电周期依次为 103、

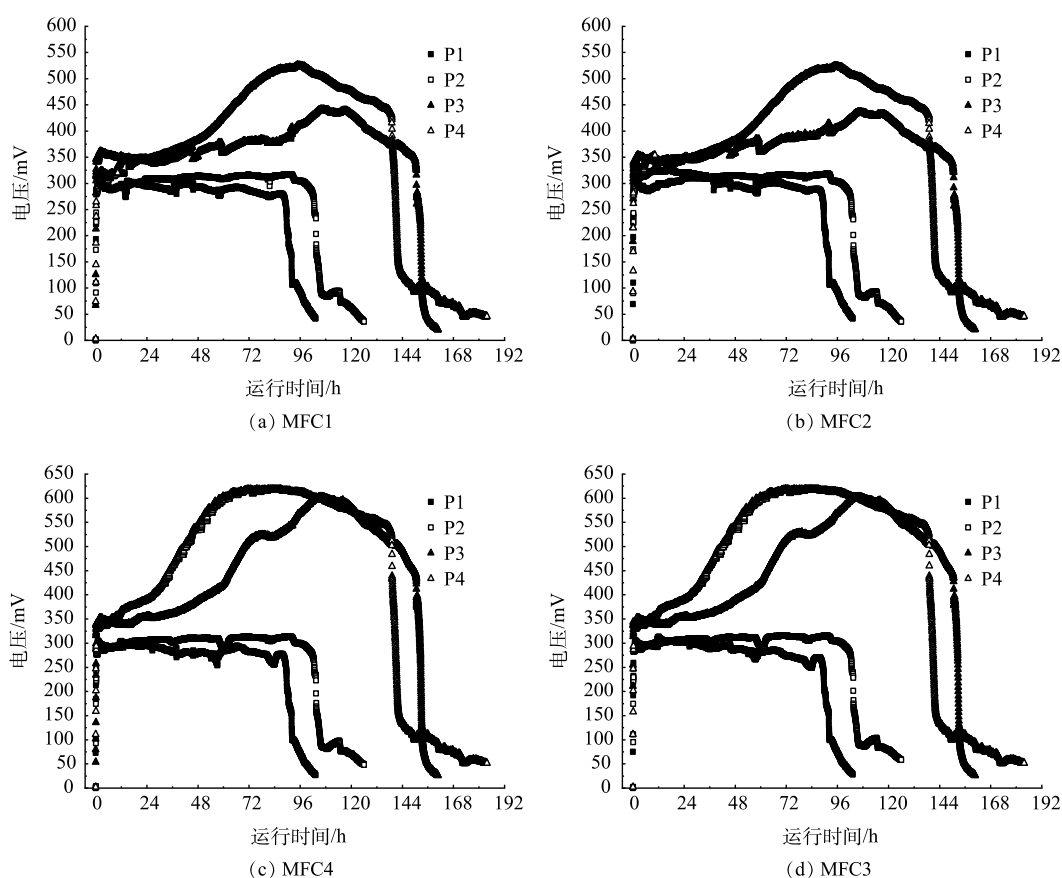


图2 不同阳极 COD 下 FC-MFC 中各 MFC 模块的电压输出

Fig. 2 Voltage outputs of each MFC module in FC-MFC at different anode COD

128、162 和 189 h; MFC1 的最高输出电压依次 321、317、442 和 526 mV; MFC2 的最高输出电压依次为 325、318、436 和 525 mV; MFC3 的最高输出电压依次为 304、314、603 和 619 mV; MFC4 的最高输出电压依次为 313、316、603 和 619 mV。虽然 MFC1、MFC2、MFC3 和 MFC4 采用独立电路连接方式,但阳极室与阴极室中的电解液等效于导线对 MFC1、MFC2、MFC3 和 MFC4 进行连接。MFC1、MFC2、MFC3 和 MFC4 的阳极电极电势基本没有差异,随后对阴极电极电势进行监测。共用第 1 阴极室的 MFC1 和 MFC2 的阴极电极电势基本一致,而共用第 2 阴极室的 MFC3 和 MFC4 的阴极电极电势基本一致,这也使得 MFC1 和 MFC2 的输出电压高度相似,而 MFC3 和 MFC4 的输出电压高度相似。但 (MFC1、MFC2) 与 (MFC3、MFC4) 之间又存在着差异,这可能因为 2 个阴极室中的生物膜丰度产生了一定的差异。

整体来说,随着阳极 COD 的升高,产电周期与各 MFC 模块的峰值电压呈上升趋势,其原因可能是 COD 的增加使电极微生物可利用的底物质量浓度增加,同时使阳极室的厌氧环境得到加强,从而促进其对底物的利用^[8]。对于 P3 和 P4 工况,各 MFC 模块输出电压经历了 3 个阶段:延滞期、上升期和稳定期。分析原因主要归为以下 2 点:首先,有相关研究表明^[19-20],当阳极存在硝酸盐时会对产电性能产生一定的影响。产电菌和反硝化细菌争夺电子供体,有机物被用于反硝化而未能传至阳极电极表面,随着系统运行,迁移至阳极室中硝酸盐质量浓度逐渐降低,阳极生物产生的电子大部分又被传递至阳极,因此系统电压呈上升趋势。其次,在反应初期,在浓度差作用下前序位阳极室中的大量氮氮迁移至后序位阴极室,硝化反应会争夺 O_2 ^[21],阴极获取 O_2 作为电子受体的能力会受到抑制,导致前期产电性能受到抑制。综合两者原因, P1、P2 工况下阳极底物质量浓度较低,输出电压迅速上升到稳定电压就维持直到产电结束。而 P3、P4 工况下阳极底物质量浓度较高,前期与 P1、P2 时的输出电压基本持平,后期由于阳极充足的底物质量浓度和阴极 O_2 更多用于产电,因此,输出电压经历了延滞期、上升期和稳定期 3 个阶段。

通过功率密度实验研究了产电性能,总结了开路电压和最大功率密度。如图 3 所示, P1 和 P2 下的开路电压接近,在 623~690 mV。P3 和 P4 下的开路电压接近,在 810~848 mV 之间。在 P1、P2、P3 和 P4 工况下, MFC1 模块最大功率密度分别为 44.08、47.20、76.28 和 112.23 $mW \cdot m^{-2}$; MFC2 模块最大功率密度分别为 65.03、72.00、77.36 和 118.01 $mW \cdot m^{-2}$; MFC3 模块最大功率密度分别为 68.27、70.94、74.60 和 103.47 $mW \cdot m^{-2}$; MFC4 模块最大功率密度分别为 33.33、36.40、89.47 和 121.00 $mW \cdot m^{-2}$ 。

理论上,开路电压与 MFC 中氧化还原物质质量浓度密切相关^[18]。在 FC-MFC 这个体系中, O_2 是在阴极处被还原的主要电子受体,阴极室中进行的硝化反应会与阴极争夺 O_2 从而影响阴极电极电势。此外, COD 作为主要的还原剂,在开路电压的变化趋势中起着关键作用^[22]。

一般来说,功率输出由开路电压和过电压共同决定^[18]。由于不同工况下溶液的电导率几乎相同,欧姆损失作为过电压的一部分在该系统中表现出微小的差异^[18]。然而活化损失和浓度损失,在很大程度上导致了过电压^[18]。事实上,一些非电力过程可能加剧了过电位^[23]。例如,在硝化过程中,可能会消耗相当数量的 O_2 ^[24]。有机物可能用于反硝化还原,而不是发电^[5]。因此,氧化还原物质的“无效消耗”增加了活化损失和浓度损失,进一步导致严重的过电位。这可能是 P1 和 P2 功率输出较低的重要原因,而 P3 和 P4 在电压稳定阶段,硝化过程与反硝化过程的对电池的影响较小。整体来说,各 MFC 模块的最大功率密度随着阳极 COD 的增加而增加,表明阳极 COD 的增加有利于提升电池性能。同一工况下 4 个 MFC 模块最大功率密度有所差异,这表明在共用电解液的 4 个 MFC 模

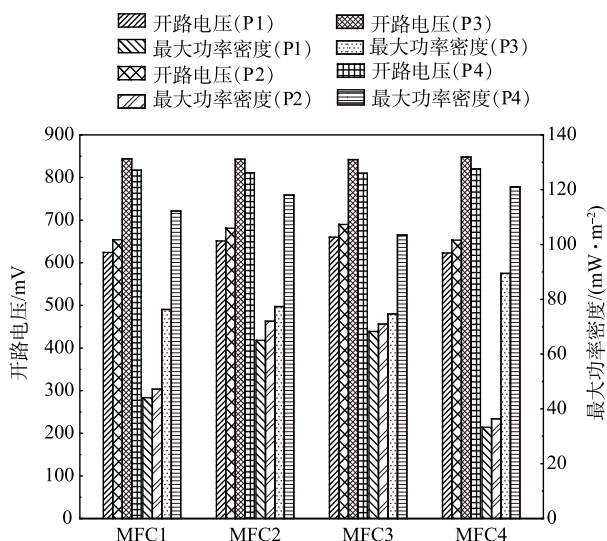


图3 各个 MFC 模块在不同阳极 COD 下的开路电压和最大功率密度

Fig. 3 Open circuit voltages and maximum power densities of each MFC module at different anode COD

块之间,很难保证所有电极腔室间发生的氧化还原反应速率完全一致,某一电极产生的反应会影响到相邻的电极,因此 4 个 MFC 模块之间的差异是内在的和不可避免的。

在 P1 工况下 COD 出水介于 65.80~76.83 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,比 P2、P3 和 P4 的 COD 出水略高,可能原因是运行初期产电菌富集的较少,因此,在产电结束时出水 COD 略高于其它工况 (51.61~63.99 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。由图 4 可知,随着 COD 的升高,阳极室 COD 去除率呈逐渐上升趋势,最高可达 94% 以上。而库伦效率呈现先下降后上升再下降的趋势,这个原因与图 2 的输出电压息息相关。在 P1、P2 阶段 FC-MFC 的输出电压相近,P3、P4 阶段的输出电压相近,随着阳极 COD 的升高,相比因产电周期延长而产生的电荷量,更多的 COD 被非产电微生物所利用,因此,库伦效率反而有所下降。而根据图 2,P3 阶段的输出电压峰值远远高于 P2,P3 阶段产电周期内利用有机物产生的电荷量高于 P2,因此,库伦效率反而有所上升。库伦效率是测量总净电输出量的关键指标,其变化趋势受到氧化还原物质“无效消耗”的影响,生化过程(如硝化、反硝化)对库伦效率的变化起着关键作用^[25-26]。此外,库伦效率低于以往的研究^[25],这是因为本实验的反应器体积比以往的装置体积大。

2.2 阳极 COD 对 FC-MFC 氮污染物去除的影响

在 MFC 中,由于阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的质量浓度通常是质子的 10^5 倍,因此除质子外,其它主要的阳离子负责正电荷通过膜的运输。此外,质子在阴极反应被消耗,除质子以外的阳离子运输导致了阴极室中 pH 的增加和 MFC 性能的下降^[27]。KUNTKE 等^[28]开发了一种可以同时生产能量和回收氨氮的 MFC,氨氮向阴极进行迁移,在高 pH 条件下阴极室中 NH_4^+ 转化为挥发性氨。FENG 等^[29]和 ZHANG 等^[16]构建的 AEM-MFC,也证实了阴极室中的硝酸盐可以迁移至阳极室进行反硝化。这使得 FC-MFC 中前序位阳极室氨氮迁移至后序位阴极室进行硝化反应,硝化产物 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 迁移至后序位阳极室进行反硝化成为可能。

不同 COD 水平下,FC-MFC 可以实现同步脱氮。由图 5 可知,同一时刻 P1 阶段的氨氮和硝酸盐氮略高于 P2、P3 和 P4。原因可能是反应器运行前期阴极富集的自养硝化细菌丰度较低,阴极室氨氮有少量积累,影响了前序位阳极室中氨氮的迁移速率,进而影响了硝酸盐氮向后序位阳极室迁移的量。与先前的研究一致^[6],当外部电阻为 1000 Ω 时, NH_4^+ 的迁移主要归因于浓度驱动的过程,尽管外部施加的电压可以略微增强这一过程。这可能原因是外部电阻阻值较大导致 FC-MFC 处于低电流密度,同时阴极室硝化反应的进行使阴阳极室的氨氮浓度差处于最大限值,因此浓度差占主导地位。产电周期结束后,在 P1、P2、P3 和 P4 工况下,第 1 阳极室的 TN 出水质量浓度分别为 (20.03 $\pm$ 3.59)、(9.60 $\pm$ 0.27)、(5.60 $\pm$ 0.16) 和 (3.71 $\pm$ 0.42) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;第 1 阴极室的 TN 出水质量浓度分别为 (12.92 $\pm$ 2.11)、(6.97 $\pm$ 0.53)、(4.78 $\pm$ 0.75) 和 (3.17 $\pm$ 0.14) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;第 2 阳极室的 TN 出水质量浓度分别为 (14.31 $\pm$ 2.84)、(9.62 $\pm$ 0.30)、(5.70 $\pm$ 0.86) 和 (2.64 $\pm$ 0.29) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;第 2 阴极室的 TN 出水质量浓度分别为 (14.27 $\pm$ 3.31)、(7.18 $\pm$ 0.64)、(3.84 $\pm$ 0.28) 和 (2.80 $\pm$ 0.14) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

王佳琪等^[8]探讨了碳氮比对单室 MFC 产电及污染物去除效果的影响,随碳氮比升高, NH_4^+ 和 TN 的去除率先上升后下降,当碳氮比为 7 时, NH_4^+ 和 TN 的去除率仅为 (22.21 $\pm$ 1.2)% 和 (22.18 $\pm$ 1.3)%。而随着进水 COD 的增加(即进水碳氮比的升高),FC-MFC 的产电周期延长,产电结束时,阳极室中的氨氮和阴极室中的硝酸盐氮出水质量浓度越低。阳极室 TN 去除率最高可达 96% 以上,同时阴极室中的 TN 残留量低于 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这表明了 FC-MFC 对高 C/N 比污水具有较好的抵抗负荷,这是因为 CEM 与 AEM 的阻

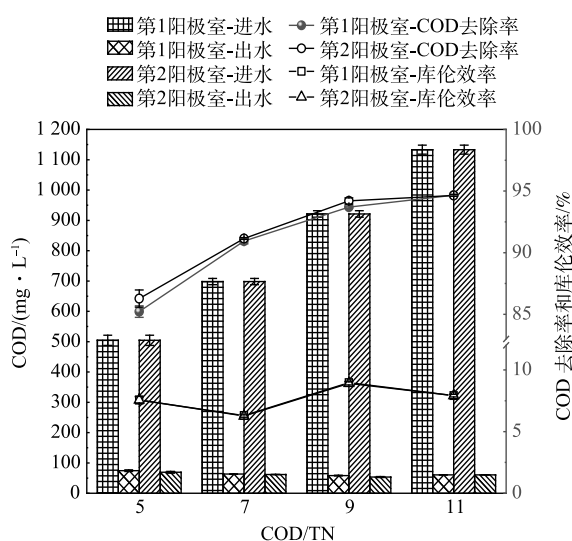


图 4 不同进水碳氮比下 COD 去除情况和库伦效率

Fig. 4 COD removal and coulomb efficiencies at different carbon-nitrogen ratios

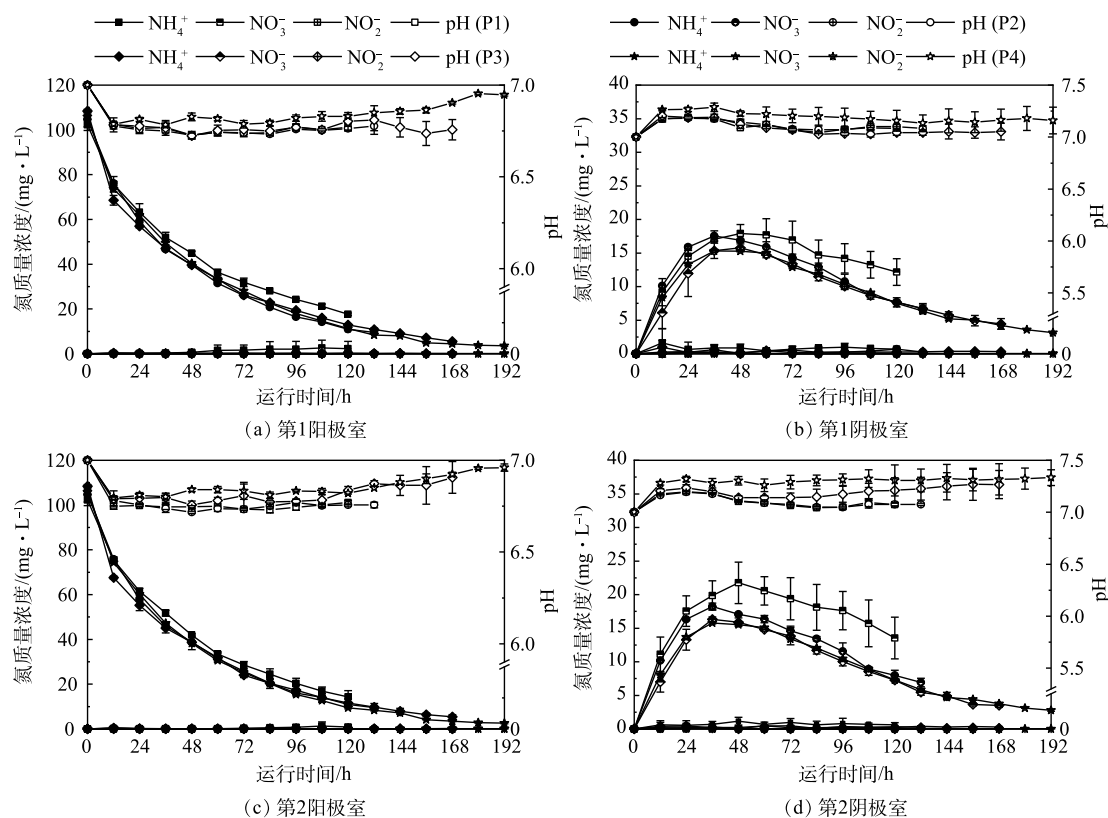


图5 不同阳极 COD 下 FC-MFC 电极室电解液氮质量浓度和 pH 的变化

Fig. 5 The Changes in electrolyte nitrogen concentration and pH in FC-MFC electrode chambers at different anode COD

隔作用, 阳极室中的 COD 对阴极室的干扰较小, 有利于自养硝化细菌的生长, 整个过程中阴极室中的氨氮基本低于检测限。高 DO 会抑制阴极反硝化反应的进行, 导致 NO_3^- 的积累, 而低 DO 影响硝化反应。而 FC-MFC 通过 CEM 与 AEM 的交替排列, 硝化和反硝化反应在不同腔室中进行, 通过离子之间迁移即可实现脱氮, 维持高 DO 以保持产电输出, 无需对 DO 进行调控 (曝气强度/曝气时间), 无需泵送设施和外部硝化反应器, 简化了操作。同时阳极反硝化产生的碱度会中和厌氧降解氧化有机物产生的 H^+ , 阴极硝化反应会缓解 O_2 作为阴极电子受体而产生的 OH^- , 从而维持系统 pH 的稳定^[17]。

2.3 氮去除途径分析

以 P4 工况下为例, 探究氮去除途径及各去除途径对氮去除总量的贡献度。由于阳极室电解液低 DO 环境不适合电极微生物进行硝化过程^[30]。此外, 高 COD 和低 NO_2^- 浓度的溶液条件下, 厌氧氨氧化也不大可能发生^[31]。因此, 阳极室电解液中氨氮的减少最可能通过 CEM 迁移至阴极室所致^[32]。当然, 阳极室电解液中氨氮质量浓度的变化也可能与微生物吸附以及生长繁殖代谢作用有关, 因此进行图 6 中的实验, 将 CEM 与 AEM 都更换为有机玻璃板。

由图 6 可知, 在前 12 h 内阳极室对氨氮的去除主要是吸附作用, 由于阳极室两侧的离子交换膜被更换为有机玻璃板, 阳极室中的氨氮无法进行膜扩散, 之后很长一段时间基本保持稳定状态。第 1 阳极室和第 2 阳极室中微生物吸附代谢作用对氨

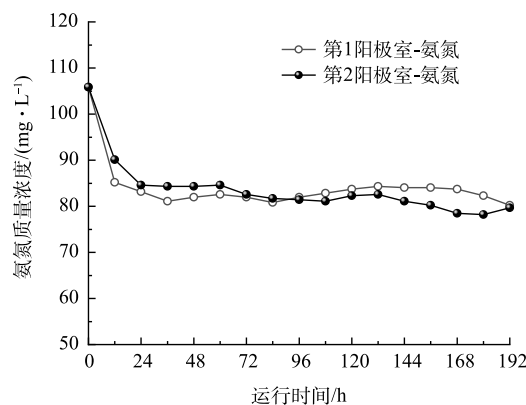


图6 阳极微生物吸附代谢作用对氨氮质量浓度的影响

Fig. 6 Effect of microbial adsorption metabolism on ammonia nitrogen concentration

氮的去除率分别为 24.20% 和 24.76%。

将 FC-MFC 中的 AEM 替换为有机玻璃板, 阻碍了阴极室中 NO_x^- (NO_3^- 和 NO_2^-) 的迁移, 故在阴极室中的硝酸盐呈现累积状态。假设前序位阳极室中的氨氮通过 CEM 迁移至后序位阴极室进行硝化反应后完全转化为 NO_x^- 。由图 7 可知, 第 1 阴极室中残留的 NO_x^- 占前序位阳极室迁移至第 1 阴极室中氨氮的比重为 98.79%, 第 2 阴极室中残留的 NO_x^- 占前序位阳极室迁移至第 2 阴极室中氨氮的比重为 93.21%。

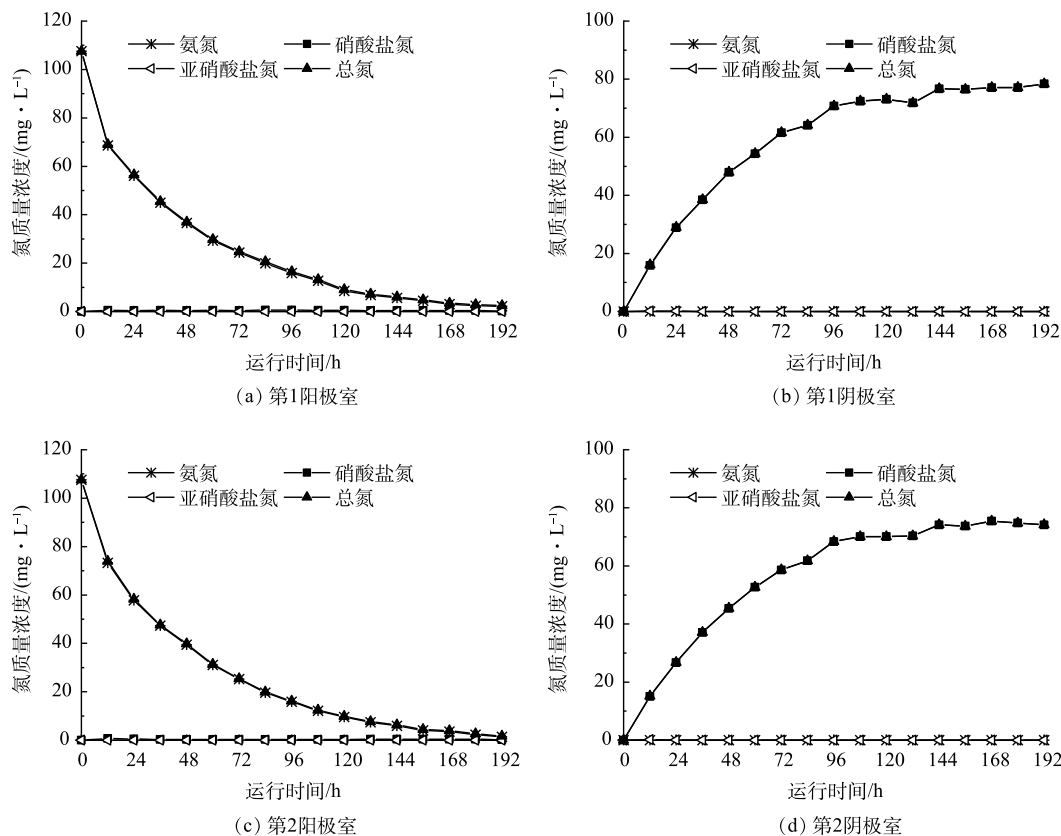


图 7 阴离子传输通道阻隔下 FC-MFC 电极室电解液氮质量浓度的变化

Fig. 7 Changes in electrolyte nitrogen concentration in FC-MFC electrode chambers under the barrier of the anion transport channel

如图 8 所示, 以闭路状态下分析各部分去除途径的贡献度, 根据图 6 计算的百分数, 第 1 阳极室和第 2 阳极室中微生物吸附代谢氨氮的量分别为 $25.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $26.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。理想情况下, 阳极室中氨氮去除量扣除微生物吸附代谢作用后即为通过 CEM 迁移至阴极室的量。因此, 第 1 阳极室和第 2 阳极室通过 CEM 迁移氨氮的量分别为 $76.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $77.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据图 7 计算结果所得的百分比, 则第 1 阴极室和第 2 阴极室中 NO_x^- 的残留量分别为 $75.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $72.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阴极室中 NO_x^- 的残留量减去闭路工况下阴极室中 NO_x^- 的残留量即为通过 AEM 迁移的量。故第 1 阴极室和第 2 阴极室中 NO_x^- 通过 AEM 迁移至后序位阳极室中的量分别为 $72.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $69.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由第 1 阳极室中的氨氮通过 CEM 迁移至第 1 阴极室中的量减去第 1 阴极室中 NO_x^- 通过 AEM 迁移的量和阴极室中本身残留的氮污染物即为第 1 阴极室 NO_x^- 在阴极室自身去除的量。同理, 第 2 阴极室也是如此。这部分比重仅占氮去除总量的 0.91%~5.18%。

如图 8 所示, 对 FC-MFC 进行开路, 以评估生物电营养反硝化对阴极室脱氮作用的影响。其中 TN 质量浓度大约为氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的质量浓和。在考虑 NH_4^+ 从阳极室到阴极室的迁移量后, 闭路时阴极室电解液 TN 去除率可分别高达 95.71%(第 1 阴极室)、96.59%(第 2 阴极室)。开路时阴极室电解液 TN 去除率可分别高达 95.44%(第 1 阴极室)、98.47%(第 2 阴极室)。整体而言, 开路时系统对 TN 的去除率与闭路时系统对 TN 的去除率基本一致。原因可能是在高 DO 水平下, O_2 的氧化还原电位高于 NO_3^- , 故 O_2 更容易作为阴极电极受体^[33], 因此, 生物电营养反硝化基本可以忽略不计。如图 5 通过对阴极室中的

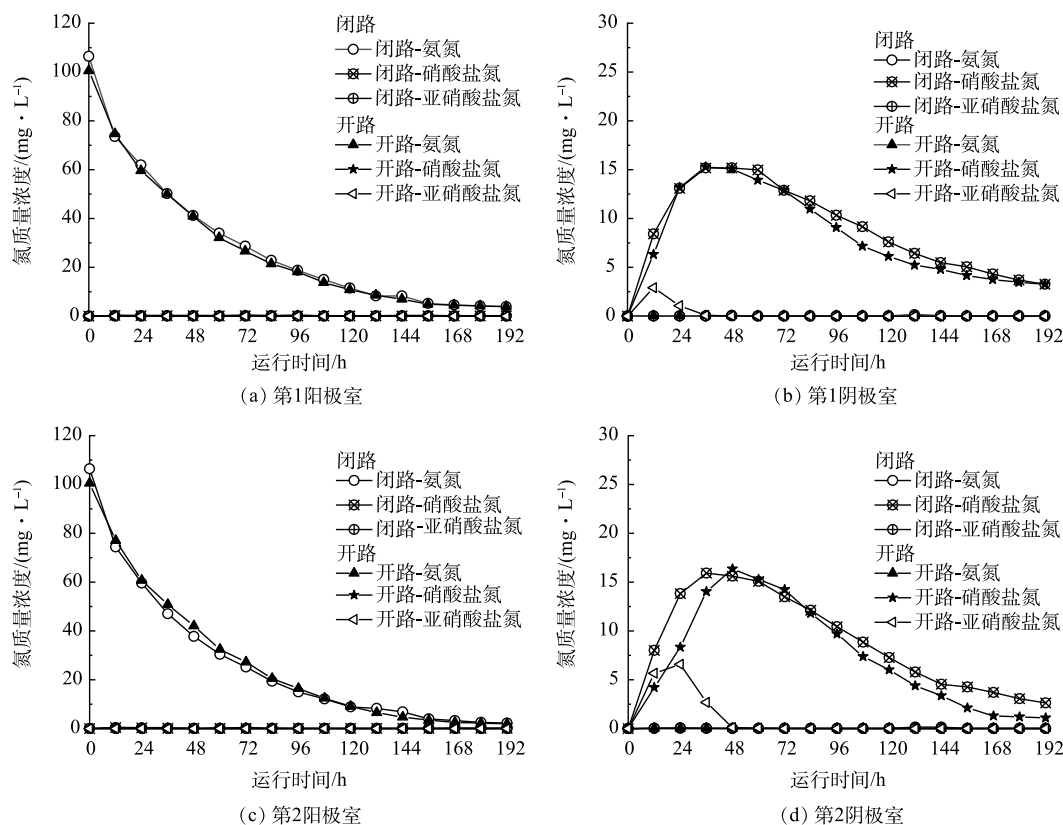


图8 开路与闭路状态下 FC-MFC 电极室电解液氮质量浓度的变化

Fig. 8 Changes in electrolyte nitrogen concentration in FC-MFC electrode chambers under open-circuit and closed-circuit conditions

pH 进行监测, 阴极室中的 pH 在 7~7.3, 故氨氮在电解液中绝大部分以离子形态存在, 且迁移至阴极室中的氨氮立刻进行了硝化反应, 故氨气提的情况也很难发生。因此, 阴极室更有可能进行的反应是利用微生物自身有机物进行内源反硝化。

综上所述, 阳极室微生物吸附代谢作用、阴极室内源反硝化、阴极室通过 AEM 迁移至后序位阳极室进行反硝化过程分别贡献了 25.96%~25.97%、0.91%~5.18%、68.87%~73.20%。值得注意的是, 尽管定量分析存在一些偏差, 但上述过程对于理解 FC-MFC 氮的去除机理是十分必要的。

2.4 FC-MFC 成本效益分析

成本计算方法主要以 1 L 废水处理能力为基准。以往研究的单室 MFC 有效反应器体积为 250 mL^[8], 本研究的阳极室与阴极室有效体积均为 500 mL, 2 个阳极室与 2 个阴极室构成 4 个 MFC 模块, 大致相当于 4 个单室 MFC。FC-MFC 与单室 MFC 工艺成本构成见表 1。

从建设成本角度来看, 单室 MFC 总计为 2 825.60 元而 FC-MFC 总计为 2 553.87 元。单室 MFC 因省去阴极室, 阴极直接暴露在空气中, 从而减少了离子交换膜和曝气成本。单室 MFC 省去离子交换膜虽然有利于功率密度的提高, 但由于 O₂ 的渗入会对阳极生物膜产生负面影响, 同时也会消耗大量的 COD, 导致电池的库伦效率下降。此外单室 MFC 通常构建同步硝化反硝化用于含氨废水的处理, 臧华生等^[34]研究了碳氮比对单室 MFC 的影响, 研究表明, 除去 C/N 比为 1, 氨氮的去除率随 C/N 比的增加而降低, 该结论与王佳琪等一致^[8]。造成该现象的原因可能是在碳源充足的情况下, 异养菌会迅速繁殖, 与硝化细菌竞争时占据优势。离子交换膜虽然增加了 FC-MFC 的建设成本, 但离子交换膜的存在使得阴阳极室之间的干扰较小, 离子交换膜一方面减少阴极室中的 O₂ 扩散到阳极, 一方面减少阳极室有机物对阴极室自养硝化细菌的影响。为了更深入地了解 FC-MFC 的经济性, 进行了初步的能量平衡分析。FC-MFC 最主要的能量输出来源是电力产生过程, 不同进水碳氮下每去除 1 kg 氨氮其能量产出为 1 301.85~4 759.46 kJ·kg⁻¹, 阴极室曝气的能

表 1 FC-MFC 和单室 MFC 工艺成本构成

Table 1 The cost structure of FC-MFC and single chamber MFC

部件	FC-MFC		单室MFC(4个)	
	材料	成本/元	材料	成本/元
框架	有机玻璃	2 400	有机玻璃	2 400
阳极	碳毡	5.94	碳毡	5.94
阴极	碳毡	5.94	碳布(20%的聚 四氟乙烯溶 液和20%的Pt/C催化剂等)	147.93
曝气设施	空气泵/转子流量计	113	—	—
离子交换膜	CEM/AEM	300.72	—	—

耗为 498.31~744.32 kJ·kg⁻¹。因此, 在 FC-MFC 中实现了 803.54~4 015.14 kJ·kg⁻¹ 的净能量输出。

3 结论

1) FC-MFC 中阴阳极室的分隔膜通过 CEM 与 AEM 进行交替排列, 前序位阳极室中的氨氮通过 CEM 迁移至后序位阴极室中进行硝化反应, 硝化后的产物通过 AEM 迁移至后序位阳极室中进行反硝化, 最终实现系统同步脱碳除氮, 浓度差是导致离子迁移的主要动力。

2) FC-MFC 中的反硝化反应和硝化反应分别在阳极室和阴极室进行, 由于 CEM 和 AEM 的阻隔作用, 阳极室 COD 对阴极室干扰较小, 给阴极室提供了适宜自养硝化细菌繁衍的环境, 这使得 FC-MFC 对高 C/N 比污水具有良好的抵抗负荷。

3) 随着阳极 COD 的增大 (即进水碳氮比的增加), 各 MFC 模块的产电周期、峰值输出电压和最大功率密度随之增大, 阳极室 COD 和 TN 去除率也随着增大, 阴极室 TN 残留量则越低。

4) 当进水 COD 和 NH₄⁺分别为 1 100 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ 时, FC-MFC 的污染物去除效果和产电性能最佳。阳极室 COD 和 TN 去除率分别高达 94% 和 96% 以上。阳极室微生物吸附代谢作用、阴极室内源反硝化、阴极室通过 AEM 迁移至后序位阳极室进行反硝化过程分别贡献了 25.96%~25.97%、0.91%~5.18%、68.87%~73.20%。

参 考 文 献

- [1] PARSONS C, STUEKEN E E, ROSEN C J, et al. Radiation of nitrogen-metabolizing enzymes across the tree of life tracks environmental transitions in Earth history[J]. *Geobiology*, 2021, 19(1): 18-34.
- [2] AHMED S F, KUMAR P S, KABIR M, et al. Threats, challenges and sustainable conservation strategies for freshwater biodiversity[J]. *Environment Research*, 2022, 214(1): 113808.
- [3] YE Y, NGO H H, GUO W, et al. Impacts of hydraulic retention time on a continuous flow mode dual-chamber microbial fuel cell for recovering nutrients from municipal wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139220.
- [4] ASAI Y, MIYAHARA M, KOUZUMA A, et al. Comparative evaluation of wastewater-treatment microbial fuel cells in terms of organics removal, waste-sludge production, and electricity generation[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2017, 4(1): 30.
- [5] YANG N, ZHAN G, LI D, et al. Complete nitrogen removal and electricity production in *Thauera*-dominated air-cathode single chambered microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 506-515.
- [6] JIN X, YANG N, LIU H, et al. Membrane penetration of nitrogen and its effects on nitrogen removal in dual-chambered microbial fuel cells[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134038.
- [7] NGUYEN H D, BABEL S. A novel coupled microbial fuel cell operation for organic and nitrogen removal with simultaneous energy recovery from wastewater[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, 55:102981.
- [8] 王佳琪, 付国楷, 黄梓良, 等. 碳氮比对高盐废水单室MFCs产电、污染物去除及微生物群落结构的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(4): 1354-1366.
- [9] HUANG G, ZHANG Y, QU L, et al. Denitrification performance of ce-doped birnessite modified cathode in bioelectrochemical system[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871:114313.
- [10] PUIG S, SERRA M, VILAR-SANZ A, et al. Autotrophic nitrite removal in the cathode of microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4462-4467.
- [11] CLAUWAERT P R K, AELTERMAN P. Biological denitrification in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3354-3360.

- [12] DING A, ZHAO D, DING F, et al. Effect of inocula on performance of bio-cathode denitrification and its microbial mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 399-407.
- [13] VIRDIS B, RABAEY K, YUAN Z, et al. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal[J]. *Water Research*, 2008, 42(12): 3013-3024.
- [14] VIRDIS B, RABAEY K, ROZENDAL R A, et al. Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2010, 44(9): 2970-2980.
- [15] ZHANG L, FU G, ZHANG Z. Long-term stable and energy-neutral mixed biofilm electrode for complete nitrogen removal from high-salinity wastewater: Mechanism and microbial community[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 313: 123660.
- [16] ZHANG Y, XU Q, HUANG G, et al. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrogen removal and electricity generation in self pH-buffer microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58): 34099-34109.
- [17] 黄丽巧, 易筱筠, 韦朝海, 等. 阴极硝化耦合阳极反硝化实现微生物燃料电池技术脱氮[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 5118-5124.
- [18] R L B E H B R. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 5181-5192.
- [19] YI T, HARPER W F. The effect of nitrate and sulfate on mediator-less microbial fuel cells with high internal resistance[J]. *Water Environment Research*, 2009, 81(11): 2320-2328.
- [20] 张吉强, 郑平, 何焱飞. 废水中硝氮和 COD 浓度对 AD-MFC 脱氮产电性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(10): 4508-4514.
- [21] VIRDIS B, READ S T, RABAEY K, et al. Biofilm stratification during simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a biocathode[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 334-341.
- [22] DI LORENZO M, CURTIS T P, HEAD I M, et al. A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters[J]. *Water Research*, 2009, 43(13): 3145-3154.
- [23] JIN X, GUO F, MA W, et al. Heterotrophic anodic denitrification improves carbon removal and electricity recovery efficiency in microbial fuel cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 527-535.
- [24] ZHANG L, FU G, ZHANG Z. High-efficiency salt, sulfate and nitrogen removal and microbial community in biocathode microbial desalination cell for mustard tuber wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121630.
- [25] HUANG H, CHENG S, YANG J, et al. Effect of nitrate on electricity generation in single-chamber air cathode microbial fuel cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 661-670.
- [26] ZHANG L, FU G, ZHANG Z. Simultaneous nutrient and carbon removal and electricity generation in self-buffered biocathode microbial fuel cell for high-salinity mustard tuber wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 105-113.
- [27] ROZENDAL R A H H V M, BUISMAN C J N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5206-5211.
- [28] KUNTKE P, SMIECH K M, BRUNING H, et al. Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2012, 46(8): 2627-2636.
- [29] FENG C, HUANG L, YU H, et al. Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology[J]. *Water Research*, 2015, 76: 160-170.
- [30] TAO Q, LUO J, ZHOU J, et al. Effect of dissolved oxygen on nitrogen and phosphorus removal and electricity production in microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 402-407.
- [31] CHEN C, SUN F, ZHANG H, et al. Evaluation of COD effect on anammox process and microbial communities in the anaerobic baffled reactor (ABR)[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 571-578.
- [32] PARK W, NAM Y K, LEE M J, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in a CEM (cation exchange membrane)-bounded two chamber system[J]. *Water Research*, 2009, 43(15): 3820-3826.
- [33] ZHANG Y, ANGELIDAKI I. Bioelectrode-based approach for enhancing nitrate and nitrite removal and electricity generation from eutrophic lakes[J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6445-6453.
- [34] 臧华生, 周新国, 李会贞, 等. pH值和碳氮比对微生物燃料电池脱氮除磷效果的影响[J]. *灌溉排水学报*, 2019, 38(2): 49-55.

(责任编辑: 曲娜)

Simultaneous nitrogen and carbon removal and electricity generation in four-chamber microbial fuel cell

SU Zhiqiang¹, FU Guokai^{1,*}, WANG Xueyuan², ZHANG Yu², ZENG Zhongping²

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute of China, Chengdu 610081, China

*Corresponding author, E-mail: fuguokai@163.com

Abstract The microbial fuel cell(MFC) has been demonstrated to be a promising method for nitrogen removal. However, in traditional MFC, the anode and cathode chambers utilize distinct wastewater components as substrates, requiring intricate processes, such as effluent allocation or stopping aeration, to achieve nitrogen removal. Here, we show the concept of simultaneous nitrification and denitrification that occurs in separate anode and cathode chambers rather than in the same cathode chamber. Cathodic nitrification coupled to anode denitrification for nitrogen removal was achieved in a four-chamber microbial fuel cell(FC-MFC). This system employed cation exchange and anion exchange membranes to alternate between anode and cathode chambers. This promoted the directional migration of ions under concentration gradients, which facilitated the concurrent removal of organic matter and ammonia in the anode chamber. The impact of anode COD on MFC power generation and pollutant removal efficiency was investigated and the nitrogen removal pathway of this FC-MFC system was examined. The results showed that the power generation cycles, peak output voltages and maximum power densities of each MFC module increased with the increase of anode COD, along with the increased removal rates of COD and TN in the anode chamber. Notably, this system demonstrated an excellent resilience to high carbon-nitrogen ratio wastewater. When the influent COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations were $1\ 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the peak output voltages were 526~619 mV and maximum power densities were $103.47\sim121.00\ \text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ for four MFC modules, the COD and TN removal rates in the anode chamber were over 94% and 96%, respectively. Nitrogen removal pathway analysis revealed that microbial adsorption and metabolism in the anode chamber, endogenous denitrification in the cathode chamber, and the AEM-mediated denitrification process in the post-order anode chamber contributed 25.96%~25.97%, 0.91%~5.18%, and 68.87%~73.20% to nitrogen removal, respectively.

Keywords anode denitrification; cathode nitrification; cation exchange membrane; anion exchange membrane; anode COD; microbial fuel cell