



# 生物电化学系统废水脱氮机理及影响研究进展

陈嘉瑾, 徐 汉, 张志浩, 杨小丽

(东南大学土木工程学院, 江苏南京 211189)

**[摘要]** 生物电化学系统(BES)可增强体系的自养反硝化, 刺激脱氮酶活性, 对含氮废水的处理具有潜在优势, 近年来已成为废水脱氮领域的研究热点。本研究基于氮素在废水中的循环, 综合国内外相关文献, 总结了 BES 的多途径协同脱氮机理及不同形式 BES 对含氮废水的处理效果, 提出了将氮素离子的迁移与生物脱氮相结合的多种协同脱氮途径, 分析了电极材料、运行参数及电流强度对 BES 脱氮性能的影响, 并对 BES 在低 C/N 废水脱氮中的应用进行了分析。相比于传统生物脱氮, BES 脱氮的优势主要体现在以下几个方面: 减少了碳源投加量; 可实现同步产电以降低能耗; 阴极发生的氧化还原反应可提升溶液 pH, 有利于  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的回收; BES 产生的或外加的电场可以促进脱氮菌的生长繁殖并提升脱氮酶的活性, 增强系统脱氮性能。最后提出了未来 BES 脱氮研究的方向: 从氮素离子迁移及电流强度的角度探究脱氮机理, 开发新型电极材料, 优化运行参数, 以进一步促进 BES 在废水脱氮领域的实际应用。

**[关键词]** 生物电化学系统; 含氮废水; 多途径协同脱氮; 电流强度

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0023-10

## Research progress on the mechanism and influence of nitrogen removal by bioelectrochemical systems in wastewater

CHEN Jiajin, XU Han, ZHANG Zhihao, YANG Xiaoli

(School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** Bioelectrochemical systems(BES) has become a hot spot in the research field of wastewater denitrification in recent years, as it could enhance the performance of autotrophic denitrification, stimulate the activity of nitrogen removal enzymes, which shows potential advantages in the treatment of nitrogen-containing wastewater. Based on the recycle of nitrogen in wastewater, this study integrated the latest research progress concerning the effect of BES in the treatment of nitrogen-containing wastewater. The BES multi-path synergistic nitrogen removal mechanism and the treatment effects of different forms of BES on nitrogen-containing wastewater were concluded, a variety of synergistic nitrogen removal pathways that combine the migration of nitrogen ions with biological denitrification were also proposed. Besides, the influences of electrode materials, operating parameters and current intensity on the performance of BES in nitrogen removal were analyzed, and the application of BES in the nitrogen removal of low C/N wastewater was also analyzed. Compared with traditional biological nitrogen removal, the advantages of nitrogen removal by BES are mainly reflected in the following aspects: reducing the dosage of carbon source, realizing synchronous power generation to reduce energy consumption. It also increases the pH of the solution by the oxidation-reduction reaction in the cathode, which is conducive to the recovery of  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ . Furthermore, the electric field generated or applied by BES can promote the growth and reproduction of nitrogen removal bacteria and enhance the activity of nitrogen removal enzymes so that enhance the nitrogen removal performance of the system. At last, study of the nitrogen removal mechanism in BES from perspectives of ionic migration and current intensity, development of new electrode materials, and optimization of operating parameters were proposed to be future research interests of nitrogen removal by

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(51978148, 51828801)

BES to further promote the practical application of BES in the field of nitrogen removal in wastewater.

**Key words:** bioelectrochemistry systems; nitrogen-containing wastewater; multi-path synergistic nitrogen removal; current intensity

近年来含氮污/废水的排放日益增加,2018年全国城镇污水处理厂日均处理水量达1.67亿 $\text{m}^3$ ,其中,氨氮削减量达119万 $\text{t}^{[1]}$ 。氮素的过量排放会导致水体富营养化,危害水生生物,破坏生态系统<sup>[2]</sup>;此外,过量的氮素摄入也会对人体健康造成威胁<sup>[3]</sup>。环境中氮的价态在-3价至+5价之间变化,其中-3、0、+1、+2、+3、+5价态的氮在环境中较为常见。氮素在废水中的循环通常可归因于同化、氨化、硝化、反硝化、固氮、厌氧氨氧化及异化硝酸盐还原为铵这7种转化过程。其中,氮素的自然循环主要由硝化及反硝化组成。传统的硝化过程分为2个阶段,第1阶段由氨单加氧酶(AMO)和羟胺氧化酶(HAO)将 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^--\text{N}$ ,而后第2阶段由亚硝酸盐氧化还原酶(NXR)将 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 转化为 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 。不过近年来也有研究表明,存在从 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 转化为 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 的一步硝化途径<sup>[4-5]</sup>。反硝化过程中, $\text{NO}_3^--\text{N}$ 首先由硝酸盐还原酶(NAR)还原为 $\text{NO}_2^--\text{N}$ ;而后 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 在亚硝酸盐还原酶(NIR)的作用下被还原为 $\text{NO}$ ;  $\text{NO}$ 继而被氧化氮还原酶(NOR)还原为 $\text{N}_2\text{O}$ ;最终 $\text{N}_2\text{O}$ 由氧化亚氮还原酶( $\text{N}_2\text{OR}$ )催化还原为 $\text{N}_2$ 。

常见的脱氮工艺有物理法、化学法、生物法。物理法主要包括离子交换<sup>[6]</sup>、反渗透<sup>[7]</sup>、电渗析<sup>[8]</sup>、吸附法<sup>[9]</sup>等;化学法主要包括活泼金属还原法<sup>[10]</sup>、催化还原法<sup>[11]</sup>和电化学氧化还原法<sup>[12]</sup>。生物脱氮是目前被广泛使用的脱氮方法,其具有处理效果稳定、工艺成本低等优点。然而,该方法在实际运行中还需额外增加碳源<sup>[13]</sup>,且占地面积大,污泥产量多,另外会消耗大量能源并增加设备维护成本<sup>[14]</sup>。

生物电化学系统(Bioelectrochemical systems, BES)是将电化学法与生物法相结合,其改善了生物法启动时间长、脱氮速率低、需要额外投加碳源等缺点,也解决了电化学法能耗高等问题。同时,BES能够在实现废水脱氮处理的同时产生电能,减少了污泥产量,具有传统工艺无法比拟的优越性,是一种有效、经济的脱氮方法。近年来,利用生物电化学工艺处理含氮废水已成为研究的热点<sup>[15]</sup>。笔者综合国内外相关文献,对BES的脱氮机理及不同形式BES

对含氮废水的处理效果进行了归纳总结,分析了运行条件对BES脱氮的影响及电流强度对微生物活性的影响,并对该技术未来的研究方向进行了展望,以期BES脱氮的研究发展提供一定的参考。

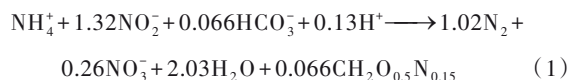
## 1 BES的脱氮途径及机理分析

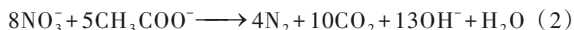
典型的BES反应器一般由阳极、阴极、外电路及微生物组成。阳极室中的微生物降解污水中的有机物并将电子转移到阳极表面,同时产生质子通过离子交换膜迁移至阴极室;阳极表面的电子通过外电路转移至阴极,与阴极室的电子受体(如 $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ )结合,生成相应的还原产物<sup>[16]</sup>。基于此,氮素在微生物及电极的作用下经过一系列转化,最终通过氮素循环中的不同途径被去除。BES根据电能效果的差异可分为微生物燃料电池(MFC)与微生物电解池(MEC);随后在此基础上衍生发展出现了微生物脱盐池(MDC)、微生物太阳能电池(MSC)等。

### 1.1 阳极脱氮途径

阳极作为BES系统的主要组成部分,主要作用是接收废水中的电子,同时产生相同数量的质子,质子通过阳离子交换膜传输至阴极。阳极可通过氨氧化与异养反硝化途径分别去除废水中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 与 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 。

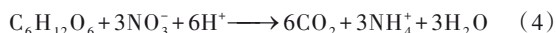
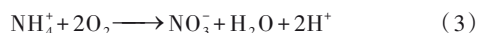
阳极氨氧化脱氮是将 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 作为电子供体在阳极被氧化为 $\text{N}_2$ 或其他氧化态物质。研究表明,氨氮在微生物或活泼金属的作用下可将阳极作为电子受体,同时自身被氧化为 $\text{N}_2$ 或氮氧化物<sup>[17-18]</sup>。但也有另外一些学者认为, $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 不能被直接转化<sup>[19-20]</sup>。因此,关于 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 能否成为BES系统的电子供体尚无定论。此外,另外一种阳极氨氧化的途径是厌氧氨氧化,其以 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 为底物,将氮素转化为氮气,此种方法被认为是阳极氨氧化的主要途径(式1)。阳极异养反硝化脱氮则以传统的生物反硝化为基本原理,将 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 还原为 $\text{N}_2$ (式2),其适用于高碳氮比废水的脱氮处理。





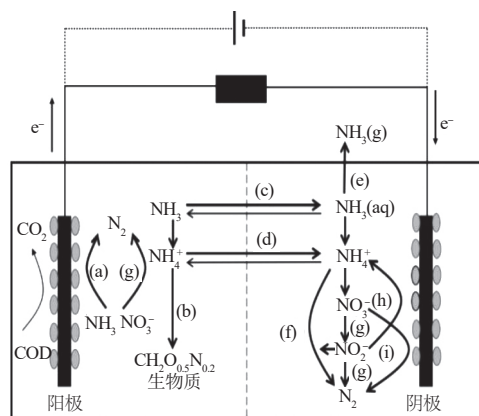
## 1.2 阴极脱氮途径

BES系统的阴极接收从阳极传来的电子,并将电子传递至阴极室的电子受体中。阴极室内的脱氮途径主要包括硝化、异养反硝化、自养反硝化、厌氧氨氧化以及异化硝酸盐还原为铵这5种途径。阴极室内的硝化、异养反硝化及厌氧氨氧化途径主要是通过调整阴极室的DO来实现,硝化途径如式(3)所示。自养反硝化是阴极电极上附着的微生物直接或间接地利用电极电子并将其传递至 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N的过程,其适用于低碳氮比废水的氮素处理。异化硝酸盐还原为铵首先是在NAR的作用下将硝态氮还原为 $\text{NO}_2^-$ -N,之后在NIR的催化作用下 $\text{NO}_2^-$ -N再被还原为氨氮,此途径与异养反硝化途径存在基质竞争关系,如式(4)所示。



## 1.3 阴阳极协同脱氮途径

如前文所述,氮素在BES中可通过多途径在阳极区和阴极区分别进行转化和去除。因此,利用BES内部产生或外加的电场促进氮素离子迁移,将阳极区与阴极区的脱氮途径相结合,有望实现协同脱氮。BES中协同脱氮原理见图1。



(a) 氨氮阳极氨氧化;(b) 氨的同化;(c) 浓度梯度离子迁移;(d) 电驱动氮素离子迁移;(e) 氨的吹脱;(f) 厌氧氨氧化;(g) 异养反硝化;(h) 异化硝酸盐还原为铵;(i) 自养反硝化

图1 BES的协同脱氮途径

Fig. 1 Synergistic nitrogen removal pathway of BES

如图1所示,在BES系统中,阳极室中的 $\text{NH}_4^+$ -N会在电场及浓度梯度作用下,通过阳离子交换膜迁移至阴极室。部分迁移到阴极室的 $\text{NH}_4^+$ -N会通

过以下4种途径进行转化:(1)将通过阳离子交换膜富集至阴极室的 $\text{NH}_4^+$ -N进行部分硝化生成 $\text{NO}_2^-$ -N,而后通过厌氧氨氧化途径去除;(2)阴极室内发生氧化还原反应使得阴极液pH升高,有利于 $\text{NH}_4^+$ -N转化为 $\text{NH}_3$ 去除;(3)BES在MEC模式下运行时,阴极室产生的 $\text{H}_2$ 可促使 $\text{NH}_3$ 从阴极液中得到回收;而 $\text{NH}_3$ 的高效分离也能促使阳极液中 $\text{NH}_4^+$ -N的进一步迁移;(4)将阳极的氨氧化与阴极的自养反硝化相结合,可实现对低碳氮比废水更大程度上的全自养脱氮。

## 2 BES的脱氮效果

BES的脱氮性能与微生物种群结构、活性以及电极与微生物的转移效率直接相关。由于单一的BES反应器对复杂废水的脱氮效果不佳,近年来多有研究将BES与其他水处理技术相耦合以期进一步增强BES的脱氮能力。有研究表明,MFC及其耦合系统对质量浓度为100 mg/L以内的 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N的去除率基本在80%以上;MEC及其耦合系统对复杂废水中的较高质量浓度(200 mg/L以上)或较低质量浓度(50 mg/L以下)的氮素去除率达70%以上。不同形式BES反应器的脱氮效果如表1所示。

其中,MFC-MEC耦合系统以其耗能小、脱氮效果良好成为当前BES领域的研究热点之一。该耦合系统将MFC的阳极、阴极分别与MEC的阴极、阳极相连,作为直流电源驱动MEC,装置如图2<sup>[21]</sup>所示。直流电驱动BES反应器(即MEC系统)可以实现较高的反硝化速率,但耗能也较高<sup>[33]</sup>,而利用MFC驱动可直接利用有机物中的电能,并以微电流的形式施加至MEC,刺激MEC中脱氮微生物的活性,大大降低了能耗及运行成本。

## 3 BES脱氮性能的影响因素

### 3.1 电极材料对BES脱氮性能的影响

电极材料是BES的重要组成部分。电极材料在BES中可直接用作电子供体或受体,不仅会影响微生物的吸附量,也会影响微生物与电极间的电子传递效率<sup>[34]</sup>。选取电极材料时,应对材料的导电性能、吸附性能、生物相容性等进行考察。近年来新型电极材料在BES脱氮中的应用情况见表2。

阳极电极材料可分为碳基材料、复合材料、修饰

表1 不同形式 BES 反应器脱氮效果

Table 1 Nitrogen removal effects of different types of BES

BES 种类	反应器结构	电极材料	电压/mV	废水种类	进水氮素/(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	参考文献
MFC-MEC	双系统	MFC:复写纸,碳纤维毡;MEC:不锈钢	外加电压 500~700	合成废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 60	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 100	[21]
SMFC-MEC	双系统	SMFC:碳毡;MEC:碳毡	外加电压 622±20	实际地下水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 30~60	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 100	[22]
MFC-MBR	双室	碳毡,导电曝气膜	最大电压 469	合成废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 80	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 80.9	[23]
MFC-MAMBR	桶状双室	碳刷,导电曝气膜	平均电压 513	合成废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 75	TN 89.0	[24]
MFC-Photo	双室	TiO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub>	最大电压 106	合成废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 40	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 77.02	[25]
MFC-CW	单室	碳纤维刷	最大电压 558.50	合成废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 75.2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 88.92	[26]
MEC-FO	双系统	碳刷,碳纸	外加电压 800	垃圾渗滤液	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 4 540	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 63.7	[27]
MEC	双室	PbO <sub>2</sub> /Ti, Cu/Zn	—	焦化废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 78.2	TN 86.5	[28]
MEC	双室	碳布,碳刷	外加电压 500~1 000	实际地下水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 11~24	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 77.3	[29]
MEC	双室	石墨毡	外加电压 700~1 100	合成废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 78	[30]
MFC	双室	碳毡	—	合成废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 99.46 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 129.86	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 79.72 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N 100	[31]
MFC	双室	碳毡	最大电压 481	合成废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 150	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 73.2	[32]

注:SMFC,沉积型微生物燃料电池;Photo,光催化;CW,人工湿地;FO,正渗透;MAMBR,膜曝气膜生物反应器。

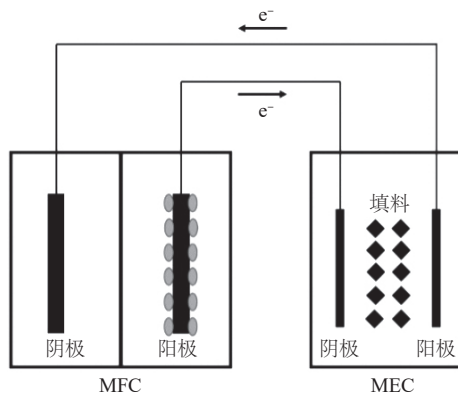


图2 MFC-MEC耦合系统示意

Fig. 2 Schematic diagram of MFC-MEC coupling system

材料及金属材料4类。其中,碳基材料在生物电化学反应器中使用最为广泛,常见的有碳刷、碳布、泡

沫碳、碳毡、石墨棒、石墨毡等。碳基材料制备简单、成本较低、比表面积大,能吸附更多的微生物;然而其电子传递效率低,对反应器产电有一定限制。金属材料相比碳基材料导电性更强,但由于其表面光滑,不利于微生物的附着,故常与其他物质掺杂。

阴极可分为生物阴极与非生物阴极,在对 BES 脱氮的研究中,反应器阴极一般以生物阴极为主。若为非生物阴极,则阴极材料一般用重金属(如 Pt<sup>[40]</sup>、Fe<sup>[41]</sup>)、复合物[如聚吡咯/蒽醌-2-磺酸盐(PPy/AQS)<sup>[42]</sup>、CoNiAl-LDH@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[43]</sup>]等修饰;若为生物阴极,则一般适合作为阳极材料的也可作为阴极材料。采用生物阴极可避免利用贵金属或非贵金属以氧气为阴极电子受体,提高了系统的环境可持续性<sup>[44]</sup>。

表2 BES 中新型电极材料及其脱氮效果

Table 2 New electrode materials and nitrogen removal effects in BES

阳极材料	阴极材料	电极尺寸/cm <sup>2</sup>	最大输出电压/mV	废水种类	去除率/%	参考文献
碳毡	聚中性红修饰碳毡	7×1.8	486	合成废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 98	[35]
Ce 水钠锰矿修饰碳毡	Ce 水钠锰矿修饰碳毡	4×5	—	合成废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 80.84±3.39	[36]
Ti/RuO <sub>2</sub>	Fe	10×5	—	工业废水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 46	[37]
静电纺丝碳纳米纤维	静电纺丝碳纳米纤维	2×7(阳极);2×5.5(阴极)	860	垃圾渗滤液	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 75.8±1.3	[38]
不锈钢网	Pd-rGO	5.4×6.8	430	焦化废水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 81	[39]

### 3.2 运行参数对 BES 脱氮性能的影响

#### 3.2.1 pH 对 BES 脱氮性能的影响

pH 能够直接影响脱氮菌、产电菌及脱氮酶的活性,进而影响生物电化学系统中电子的产生、传递及

脱氮能力。Dan CHEN 等<sup>[45]</sup>利用新型三维 BES 系统去除水中高浓度硝酸盐,并对微生物丰度进行了研究。结果表明,pH 为 7.0~8.0 时,优势菌属为具有反硝化功能的梭状芽胞杆菌;过高的碱度会抑制反硝



化微生物及产电微生物的活性。郑贤虹<sup>[46]</sup>研究了 BES-SANI (Sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification integrated, 硫酸盐还原-自养反硝化-硝化一体化)耦合系统对 pH 分别为 7.0 和 8.0 的进水中的氨氮的处理效果,结果显示,当 pH=8.0 时,系统有更高的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率。臧华生等<sup>[47]</sup>利用单室 MFC 研究了 pH 对水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  及 TN 去除效果的影响,结果表明,在 pH=8.0 时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和 TN 去除率最高,分别达 93% 和 58%。

综上所述,采用 BES 系统脱氮, pH 在碱性偏中性为宜,该条件对于生物反硝化过程至关重要<sup>[48]</sup>。然而,由于 pH 会受到接种微生物、基质、电极材料等具体的实验条件影响,不同的 BES 反应器的最适 pH 范围会有一定差异。此外,由于 BES 阴阳极氧化还原反应的进行,可能会造成阳极过酸,阴极过碱的现象,对微生物的活性会造成很大威胁<sup>[49]</sup>。常见的调节方法是加入缓冲溶液或阴阳极溶液循环,但此法会浪费大量物料,增加运行成本且效果有限。而向 BES 中加入铵盐、碳酸氢盐等弱酸碱性物质,利用 BES 系统内部电场的迁移作用,可达到同时维持整个系统 pH 的目的<sup>[50-51]</sup>。

### 3.2.2 DO 对 BES 脱氮性能的影响

溶解氧(DO)是 BES 中的一项重要参数,其可以通过影响微生物的活性与电子转移能力进而影响系统的产电与脱氮性能。一般情况下,系统产电能力与 DO 呈正相关;在脱氮方面,高浓度的 DO 可以提高硝化速率,但会抑制异养反硝化作用。同时,DO 对厌氧氨氧化过程也有较大影响<sup>[52]</sup>。此外,还有研究表明,当阴极室内存在氧气时,即使 DO 很低也可优先于硝酸盐成为电子受体,对自养反硝化作用产生不利影响<sup>[53]</sup>。

B. VIRDIS 等<sup>[54]</sup>首次利用双室 MFC 对于阴极室同步硝化反硝化脱氮产电进行了研究,该研究以氨氮和有机物作为合成废水主要成分,通过控制曝气流速调整阴极液的溶解氧浓度,进而促进  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的硝化-反硝化进程。结果显示,在 DO 为  $(4.35\pm 0.08)$  mg/L 的条件下,系统可去除  $(94.10\pm 0.9)\%$  的 TN,同时有机物去除率接近 100%。Zuofu XIE 等<sup>[55]</sup>构建了氨氧化微生物燃料电池(AO-MFC),通过调节泵的曝气速率来控制阳极室的 DO。研究表明,当 DO 为  $(2.06\pm 0.33)$  mg/L 时,氨氮去除率只有 55.3%;当 DO

为  $(3.60\pm 0.28)$  mg/L 时,氨氮去除率达到 98.5%,电子利用率达到 91.7%;当 DO 达到  $(6.45\pm 0.40)$  mg/L 时,氨氮接近完全去除,说明较高的溶解氧浓度可很大程度上促进硝化过程。但高浓度的溶解氧会抑制 BES 中的反硝化过程。Yifeng ZHANG 等<sup>[56]</sup>在利用沉积型 MFC 系统进行废水脱氮的研究中发现,当 DO 由 3.2 mg/L 提高至 7.8 mg/L 时,功率密度随之变大;当 DO 为 7.8 mg/L 时,功率密度最大,为  $(55.5\pm 1.0)$  mW/m<sup>2</sup>。当 DO<1.1 mg/L 时,DO 对  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的去除基本没有影响,但当 DO 为 7.8 mg/L 时, $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的去除率明显下降,仅为 7.8%。以上研究结果表明,DO 过高和过低均可对产电脱氮性能产生不利影响,且达到最佳产电效果与最佳脱氮效果所需的 DO 不同,在实际应用中应综合考虑。

### 3.2.3 温度对 BES 脱氮性能的影响

温度对 BES 系统微生物种群及酶活性有较大影响<sup>[57]</sup>,进而影响系统脱氮性能。不同微生物的适宜温度范围不同,如:硝化菌为 20~30 °C,反硝化菌为 15~30 °C,厌氧氨氧化菌为 30~37 °C<sup>[58]</sup>。因此,可以通过改变温度来筛选出相应的菌种以改变脱氮途径。

张吉强<sup>[59]</sup>构建了 ANAMMOX-MFC 系统,并研究了该系统的脱氮产电性能。研究发现,当温度从 15 °C 升至 30 °C 时,容积脱氮速率从  $(0.33\pm 0.03)$  kg/(m<sup>3</sup>·d) 增至  $(1.20\pm 0.04)$  kg/(m<sup>3</sup>·d),同时系统输出电压从  $(23.6\pm 5.37)$  mV 提升至  $(110.2\pm 4.61)$  mV;温度继续升至 40 °C 时,容积脱氮速率与输出电压随着温度的升高而降低,在 40 °C 时,容积脱氮速率与输出电压分别降低至  $(0.65\pm 0.12)$  kg/(m<sup>3</sup>·d) 和  $(76.8\pm 5.37)$  mV。Zhuang CHEN 等<sup>[60]</sup>构建了同步脱氮脱硫 MFC 系统,研究表明,该系统对废水中 TN 的去除率在温度为 10~20 °C 范围内随温度的升高而上升,之后 TN 去除率随温度的进一步升高而降低。除了从表观上可以看出温度对 BES 脱氮产电的影响外,温度对菌种的基因表达也会产生影响。S. SALEH-LAKHA 等<sup>[61]</sup>通过研究不同温度下 *Pseudomonas mandelii* 菌种中基因的表达发现,温度为 10 °C 时,该菌种反硝化基因 *nirS*(NIR 酶的编码基因)达到最大基因表达量的时间较温度为 30 °C 时滞后 4 h,且最大基因表达量也有所减少。

### 3.3 电流对 BES 脱氮性能的影响

微生物决定 BES 的电位效果及氮素去除能力,而施加电流的强度会影响微生物新陈代谢的活性、生长速率等,进而影响 BES 脱氮的效果。强电流对微生物活性有损害作用,适当的微电流对微生物活性有促进作用。

强电流作用一方面会直接破坏微生物细胞壁,致使细胞膜穿孔,改变微生物细胞内的蛋白质合成、细胞膜渗透性和细胞形态,甚至会导致细胞组织坏死。另一方面,强电流下会产生强氧化性自由基,其会破坏微生物生存环境并抑制微生物及相关酶的活性,最终导致细胞死亡<sup>[62]</sup>。强电流除了可能对细胞造成破坏外,还可能改变体系的 pH。V. WEI 等<sup>[63]</sup>利用 MBR 研究了外加电化学体系对脱氮相关微生物的影响。结果表明,当电流密度为 12.3 A/m<sup>2</sup> 和 24.7 A/m<sup>2</sup> 时,异养反硝化菌活细胞可分别下降 15% 和 29%;同时当电流密度 >12.3 A/m<sup>2</sup> 时,生物流体的 pH 已变为碱性。

适当的微电流则可增加脱氮相关微生物及酶的活性,刺激细菌的新陈代谢,促进细菌的生长繁殖,并改善细胞膜的通透性,从而提升细胞内的自由基反应。袁展<sup>[64]</sup>以多阳极 MFC 进行同步硝化反硝化的研究中发现,通路状态下 NAR、NIR 及 NOR 酶的活性明显高于断路状态,且当外加 10 mA 电流时,系统硝化酶(AMO、NOR)及反硝化酶(NAR、NIR)活性均高于对照组(未施加电流)。刘恒源<sup>[65]</sup>在探究电流对生物反硝化的影响时发现,施加 200 mA/m<sup>2</sup> 的电流密度可以促进反硝化菌的生长,提升系统反硝化能力;而当电流密度增至 300 mA/m<sup>2</sup> 与 400 mA/m<sup>2</sup> 时,会减弱反硝化性能。此外,系统内的硝酸盐还原酶与亚硝酸盐还原酶在 200 mA/m<sup>2</sup> 下的活性较对照组(未施加电流)有所提高,而当电流密度为 400 mA/m<sup>2</sup> 时,这 2 种酶的活性都显著降低,表明在强电流条件下酶的活性遭到了破坏。Hongyu WANG 等<sup>[66]</sup>利用 BES 系统进行硫自养反硝化研究,探究了电流强度对系统去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的影响。结果表明,在 50~200 mA 的电流下,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率随电流强度的提高而提高,这可能是由于较高电流下产生了足够的作为电子供体的氢气,有利于自养反硝化菌的生长。同时,也有研究表明<sup>[23]</sup>,电流的刺激可以通过减少中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的生成来增强生物反硝化作

用和电能效果,不过同时也减弱了 BES 系统的厌氧氨氧化作用。

### 4 BES 在低碳氮比废水生物脱氮中的应用

低碳氮比废水生物脱氮是当前污水处理亟需解决的实际问题。低碳氮比废水一般指生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)与总凯氏氮(TKN)之比低于 3.4 的废水<sup>[67]</sup>,常见的低碳氮比废水包括城镇生活污水、焦化废水、养殖废水及垃圾渗滤液等。在传统生物脱氮中,理论上碳氮比为 3~5 的废水被认为足以通过异养反硝化进行脱氮。但在实际过程中,由于污水中易分解的有机物占比较小,通常在碳氮比达到 6 以上时,才能达到理想的脱氮效果。而电化学体系的存在,首先可以提高电子传递效率,提升氧化还原反应速度;此外,存在于阴极的自养反硝化细菌能够直接利用一部分来自阳极的电子还原硝态氮,一定程度上取代了降解含碳有机物产生的电子,可减少碳源的需求。

Wenying LI 等<sup>[68]</sup>构建了双室 BCS1(*Cupriavidus* sp. S1 作为生物阴极催化剂)-MFC 系统,并研究了该电化学体系对水中氮的脱除效果。结果表明,在碳氮比为 2 的条件下,分别设置外接阻值为 500、200、100 Ω 的试验组和开路组,则最大 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除速率分别为 (0.062 3±0.004)、(0.090 7±0.007)、(0.095 6±0.003)、(0.037 5±0.004) kg/(m<sup>3</sup>·d),NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除速率与外加电阻阻值呈负相关。此外,外加直流电压也有利于 BES 对低碳氮比废水的处理。Tingting ZHU 等<sup>[69]</sup>利用双室 MEC 系统,对碳氮比为 3 的废水进行反硝化脱氮处理。结果表明,相比对照组(未施加电压),施加了 0.5 V 直流电压的反应器的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率提高了 14%,COD 去除率提高了 12%。

BES 对碳氮比低于 3 的废水有着较为良好的处理效果,甚至在有机物含量接近 0 的条件下依然对废水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 有一定的去除效果。此外,碳氮比的不同也会影响 BES 中氮素的去除效果与途径。杨婷<sup>[70]</sup>研究了双室 MFC 生物阴极对低碳氮比废水的反硝化效果,结果显示,当碳氮比为 8、2、0 时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率可分别达到 98.77%、83.12%、45.34%,说明电化学体系能在脱氮微生物的作用下有效地将电子转移至 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 实现自养反硝化。一般情况下,BES

中的脱氮效率会随着碳氮比的增加而提高,但当碳氮比过高时,可能会影响渗透压,进而降低微生物活性,使脱氮性能降低。

## 5 结语与展望

采用 BES 处理含氮废水,可取得良好的处理效果。相比于传统生物脱氮,其优势主要体现在:(1)可减少碳源投加量,节约能耗,特别对低碳氮比废水具有良好的脱氮效果;(2)能耗较低,甚至可以实现完全自驱动,节省能源;(3)可实现同时脱氮除碳,在 MFC 形式下还可实现同时产电;(4)BES 阴极发生的氧化还原反应会提升 pH,减少碱的加入量,有利于  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的回收;(5)BES 内部产生的或外加的适宜范围内的电场可以刺激脱氮菌属与脱氮酶活性,提升系统脱氮能力。然而,当前有关 BES 脱氮的研究多为实验室规模;BES 系统的电极、膜材料及安装成本较高;脱氮效果易受到进水水质及外界因素影响;同时,对 BES 脱氮在复杂条件下的机理及在较大处理规模下适宜的运行条件尚不明确。为了进一步扩大 BES 在废水脱氮领域的实际应用,尚需在以下 3 个方面进行研究:

(1)进一步探究脱氮机理。①在 BES 的电场作用下,研究不同形式氮素离子( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ )的迁移规律,以便更精准地控制反应条件,实现多途径协同脱氮。②在 MEC 或 MFC-MEC 模式下系统探究施加电流与微生物群落结构及脱氮酶活性之间的关系。

(2)开发新型电极材料。探究低成本电极材料的制备,增强微生物附着效果与电子传递效率,提升系统脱氮效果。

(3)优化运行条件。①探究 BES 脱氮影响因子之间的相互关系,同时建立运行条件与脱氮生物膜之间的关系。②在 MFC 模式下,考虑通过调整运行参数,促进阳极氨氧化与阴极自养反硝化的结合,提高全自养脱氮的贡献,进一步节省运行成本。③深入研究运行参数、运行寿命周期与运营成本之间的关系,为 BES 的实际应用打好基础。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报[R]. 中华人民共和国生态环境部, 2019.  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Bulletin on the state of ecological environment in China (2018) [R]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2019.
- [2] 贾光跃. 基于生物亲和性载体连续流 MBBR 的同步硝化反硝化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.  
JIA Guangyue. Simultaneous nitrification and denitrification in MBBR of continuous flow using novel biocompatible carriers [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [3] CHEN Dan, WEI Li, ZOU Zhuocheng, et al. Bacterial communities in a novel three-dimensional bioelectrochemical denitrification system: The effects of pH [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(15): 6805–6813.
- [4] DAIMS H, LEBEDEV A E V, PJEVAC P, et al. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria [J]. Nature, 2015, 528(7583): 504–509.
- [5] VAN KESSEL M A H, SPETH D R, ALBERTSEN M, et al. Complete nitrification by a single microorganism [J]. Nature, 2015, 528: 555–559.
- [6] BAE B, JUNG Y, HAN W, et al. Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange [J]. Water Research, 2002, 36(13): 3330–3340.
- [7] SCHOEMAN J J, STEYN A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa [J]. Desalination, 2003, 155(1): 15–26.
- [8] IPPERSIEL D, MONDOR M, LAMARCHE F, et al. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 95: S165–S169.
- [9] WANG Shuangni, WU Junhong, LIU Jianzhong, et al. Effect of ammonia nitrogen and low-molecular-weight organics on the adsorption of additives on coal surface: A combination of experiments and molecular dynamics simulations [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 205: 134–142.
- [10] YIN Fengxiang, LIN Xin, HE Xiaobo, et al. High faraday efficiency for electrochemical nitrogen reduction reaction on Co@N-doped carbon derived from a metal-organic framework under ambient conditions [J]. Materials Letters, 2019, 248: 109–113.
- [11] GAO Fengyu, TANG Xiaolong, YI Honghong, et al.  $\text{Mn}_2\text{NiO}_4$  spinel catalyst for high-efficiency selective catalytic reduction of nitrogen oxides with good resistance to  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  at low temperature [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 89: 145–155.
- [12] RODZIEWICZ J, MIELCAREK A, JANCZUKOWICZ W, et al. The share of electrochemical reduction, hydrogenotrophic and heterotrophic denitrification in nitrogen removal in rotating electrobiological contactor (REBC) treating wastewater from soilless cultivation systems [J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 21–28.
- [13] TORRESI E, CASAS M E, POLESEL F, et al. Impact of external carbon dose on the removal of micropollutants using methanol and ethanol in post-denitrifying moving bed biofilm reactors [J]. Water



- Research, 2017, 108:95-105.
- [14] 朱春燕. 基于氢自养反硝化的生物电化学系统脱氮性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2017.
- ZHU Chunyan. Nitrogen removal based on hydrogenotrophic denitrification at biocathode in bioelectrochemical system (BES) [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [15] ZHANG Zhengwen, XU Chunyan, HAN Hongjun, et al. Effect of low-intensity electric current field and iron anode on biological nitrate removal in wastewater with low COD to nitrogen ratio from coal pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123123.
- [16] 闫凯丽, 郑君健, 王志伟, 等. 缺氧/好氧电化学膜-生物反应器强化脱氮效果及抗污染性能研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 3329-3334.
- YAN Kaili, ZHENG Junjian, WANG Zhiwei, et al. Enhanced nitrogen removal and anti-fouling behaviours in anoxic/oxic electrochemical membrane bioreactor[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(11): 3329-3334.
- [17] 王宗亮, 刘锋, 李世明, 等. 贵金属催化剂催化氧化处理氨氮废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(2): 6-10.
- WANG Zongliang, LIU Feng, LI Shiming, et al. Research progress of precious metal catalysts in catalytic oxidation treatment of ammonia nitrogen wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(2): 6-10.
- [18] HE Zhen, KAN Jinjun, WANG Yanbing, et al. Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3391-3397.
- [19] JUNG R K, YI Zuo, JOHN M R, et al. Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 99(5): 1120-1127.
- [20] 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 removal and electricity generation in microbial fuel cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [21] ZHANG Baogang, LIU Ye, TONG Shuang, et al. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 423-429.
- [22] LIU Rui, ZHENG Xiye, LI Miao, et al. A three chamber bioelectrochemical system appropriate for in-situ remediation of nitrate-contaminated groundwater and its reaction mechanisms[J]. *Water Research*, 2019, 158: 401-410.
- [23] WU Yun, YANG Qing, ZENG Qingnan, et al. Enhanced low C/N nitrogen removal in an innovative microbial fuel cell (MFC) with electroconductivity aerated membrane (EAM) as biocathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 315-322.
- [24] 姚彬. MFC耦合MAMBR运行特性及强化脱氮研究[D]. 南京:东南大学, 2019.
- YAO Bin. Study on operation characteristics and enhanced nitrogen removal Of MFC coupled MAMBR [D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [25] 周碧. 光催化强化微生物燃料电池构建及脱氮产电效果初探[D]. 重庆:重庆大学, 2015.
- ZHOU Bi. Construction and primary investigation of nitrogen removal and power generation on photocatalysis-microbial fuel cells [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [26] SHEN Xiaotong, ZHANG Jian, LIU Daoxing, et al. Enhance performance of microbial fuel cell coupled surface flow constructed wetland by using submerged plants and enclosed anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 312-318.
- [27] QIN Mohan, MOLITOR H, BRAZIL B, et al. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell-forward osmosis system [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 485-492.
- [28] ZHENG Wenxiao, ZHU Liuyi, LIANG Sheng, et al. Discovering the importance of  $\text{ClO}\cdot$  in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9015-9024.
- [29] TONG Yiran, HE Zhen. Nitrate removal from groundwater driven by electricity generation and heterotrophic denitrification in a bio-electrochemical system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 614-619.
- [30] NGUYEN V K, HONG S, PARK Y, et al. Autotrophic denitrification performance and bacterial community at biocathodes of bioelectrochemical systems with either abiotic or biotic anodes[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2015, 119(2): 180-187.
- [31] 张建民, 闫龙梅, 崔心水. 异养反硝化微生物燃料电池脱氮产电性能研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(4): 87-90.
- ZHANG Jianmin, YAN Longmei, CUI Xinsui. Research on the heterotrophic denitrification in microbial fuel cells affecting denitrification electrogenesis capacity[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(4): 87-90.
- [32] RAHMANI A R, NAVIDJOUY N, RAHIMNEJAD M, et al. Application of the eco-friendly bio-anode for ammonium removal and power generation from wastewater in bio-electrochemical systems [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 243: 118589.
- [33] POUS N, PUIG S, DOLORS BALAGUER M, et al. Cathode potential and anode electron donor evaluation for a suitable treatment of nitrate-contaminated groundwater in bioelectrochemical systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 151-159.
- [34] 蔡琪, 王许云, 贾云. 微生物燃料电池电极材料研究进展[J]. *科技导报*, 2015, 33(14): 28-31.
- QI Qi, WANG Xuyun, JIA Yun. Latest research development of electrode materials for microbial fuel cells[J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(14): 28-31.
- [35] 赵丝蒙. 聚中性红修饰电极强化微生物燃料电池脱氮产电研究[D]. 杭州:浙江大学, 2018.



- ZHAO Simeng. Study on the enhancement of denitrification and electricity generation in microbial fuel cells by poly-neutral red modified electrode[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [36] HUANG Guangtuan, ZHANG Yichong, QU Ling, et al. Denitrification performance of Ce-doped birnessite modified cathode in bio-electrochemical system[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 871: 114313.
- [37] CHAUHAN R, SRIVASTAVA V C. Electrochemical denitrification of highly contaminated actual nitrate wastewater by Ti/RuO<sub>2</sub> anode and iron cathode[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 122065.
- [38] CAI Teng, JIANG Nan, ZHEN Guangyin, et al. Simultaneous energy harvest and nitrogen removal using a supercapacitor microbial fuel cell[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115154.
- [39] LI Yihua, CHENG Changjing, BAI Song, et al. The performance of Pd-rGO electro-deposited PVDF/carbon fiber cloth composite membrane in MBR/MFC coupled system[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 365: 317-324.
- [40] FANG Cheng, MIN B, ANGELIDAKI I. Nitrate as an oxidant in the cathode chamber of a microbial fuel cell for both power generation and nutrient removal purposes[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, 164(4): 464-474.
- [41] 张璐. 铁氮共掺杂的多孔碳材料MFC阴极的制备与催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- ZHANG Lu. Preparation of Fe, N-codoped porous carbon-based MFC cathode and its catalytic performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [42] CLAUWAERT P, VAN DER HA D, BOON N, et al. Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(21): 7564-7569.
- [43] TAJDID KHAJEH R, ABER S, ZAREI M. Comparison of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoNiAl-LDH, and CoNiAl-LDH@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> performances as ORR catalysts in MFC cathode[J]. Renewable Energy, 2020, 154: 1263-1271.
- [44] HUANG Liping, REGAN J M, QUAN Xie. Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 316-323.
- [45] CHEN Dan, WEI Li, ZOU Zhuocheng, et al. Bacterial communities in a novel three-dimensional bioelectrochemical denitrification system: The effects of pH[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(15): 6805-6813.
- [46] 郑贤虹. 微生物电化学系统强化废水生物脱氮的工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- ZHENG Xianhong. Technical study on enhancement of biological denitrification in wastewater by microbial electrochemical system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [47] 臧华生, 周新国, 李会贞, 等. pH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.
- ZANG Huasheng, ZHOU Xinguo, LI Huizhen, et al. Effect of pH and C/N on nitrogen and phosphorus removal in microbial fuel cell[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2019, 38(2): 49-55.
- [48] LUO Xianxin, SU Junfeng, SHAO Penghui, et al. Efficient autotrophic denitrification performance through integrating the bio-oxidation of Fe(II) and Mn(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 669-677.
- [49] REN Yueping, LV Ying, WANG Yue, et al. Effect of heterotrophic anodic denitrification on anolyte pH control and bioelectricity generation enhancement of bufferless microbial fuel cells[J]. Chemosphere, 2020, 257: 127251.
- [50] CORD-RUWISCH R, LAW Y, CHENG Kayu. Ammonium as a sustainable proton shuttle in bioelectrochemical systems[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(20): 9691-9696.
- [51] TORRES C I, LEE H S, RITTMANN B E. Carbonate species as OH<sup>-</sup> carriers for decreasing the pH gradient between cathode and anode in biological fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23): 8773-8777.
- [52] 刘文龙. 城市污水主流厌氧氨氧化连续流工艺的脱氮除磷效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- LIU Wenlong. Nitrogen and phosphorus removal in mainstream anammox continuous process treating municipal wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [53] XIE Shan, LIANG Peng, CHEN Yang, et al. Simultaneous carbon and nitrogen removal using an oxic/anoxic-biocathode microbial fuel cells coupled system[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 348-354.
- [54] 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.
- [55] XIE Zuofu, CHEN Hui, ZHENG Ping, et al. Influence and mechanism of dissolved oxygen on the performance of ammonia-oxidation microbial fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25): 10607-10615.
- [56] ZHANG Yifeng, 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.
- [57] MIN B, ROMÁN Ó B, ANGELIDAKI I. Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell(MFC) performance[J]. Biotechnology Letters, 2008, 30(7): 1213-1218.
- [58] ZHANG Shaohui, BAO Renbing, LU Junjia, et al. Simultaneous sulfide removal, nitrification, denitrification and electricity generation in three-chamber microbial fuel cells[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 195: 314-321.
- [59] 张吉强. 微生物燃料电池同步脱氮产电性能及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- ZHANG Jiqiang. Simultaneous nitrogen removal and electricity

- generation in microbial fuel cell and its mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [60] CHEN Zhuang, ZHANG Shaohui, ZHONG Liuxiang. Simultaneous sulfide removal, nitrogen removal and electricity generation in a coupled microbial fuel cell system [J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121888.
- [61] SALEH-LAKHA S, SHANNON K E, HENDERSON S L, et al. Effect of pH and temperature on denitrification gene expression and activity in *Pseudomonas mandelii* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75(12): 3903-3911.
- [62] THRASH J C, COATES J D. Review: Direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(11): 3921-3931.
- [63] WEI V, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment [J]. Water Research, 2011, 45(16): 5058-5062.
- [64] 袁展. 多阳极微生物燃料电池阴极同步硝化反硝化及微生物学机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- YUAN Zhan. Research on simultaneous nitrification and denitrification processes in the cathode chamber and microbiology mechanism in a single-cathode and multi-anodes microbial fuel cell [D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [65] 刘恒源. 电流对生物-电化学反应工艺的影响机制 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- LIU Hengyuan. Effect mechanism of electric current on the bio-electrochemical denitrification process [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2018.
- [66] WANG Hongyu, LYU W L, HU Xiaoling, et al. Effects of current intensities on the performances and microbial communities in a combined bio-electrochemical and sulfur autotrophic denitrification(CBSAD) system [J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133775.
- [67] KUBA T, LOOSDRECHT M C M V, HEIJNEN J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. Water Research, 1996, 30(7): 1702-1710.
- [68] LI Wenying, LIU Yuxiang, WU Lijie, et al. Enhanced nitrogen removal of low C/N wastewater using a novel microbial fuel cell(MFC) with *Cupriavidus* sp. S1 as a biocathode catalyst(BCS1) [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 95: 1203-1215.
- [69] ZHU Tingting, ZHANG Yaobin, XIE Quan, et al. Effects of an electric field and iron electrode on anaerobic denitrification [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 266: 241-248.
- [70] 杨婷. 利用异养硝化-好氧反硝化菌构建生物阴极进行低 C/N 比废水的反硝化性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- YANG Ting. The characteristics of denitrification for low C/N ratio wastewater by biocathode with heterotrophic nitrification-aerobic denitrifier [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- 【作者简介】 陈嘉瑾(1997—), 硕士研究生。电话: 15520706862, E-mail: chenjiabin0113@163.com。通讯作者: 杨小丽, 教授。E-mail: yangxiaoli@seu.edu.cn。
- 【收稿日期】 2021-12-14(修改稿)

## • 水处理知识讲座 •

### 什么是聚磷酸盐的水解或降解? 聚磷水解对冷却水系统有何影响?

聚磷酸盐在有水存在的条件下,重新分解生成正磷酸盐的现象称为聚磷酸盐的水解。而聚合度较大的较长链聚磷分子加水降解为较短链的聚磷酸盐,以及一部分正磷酸盐称为降解。

聚磷酸盐的水解是使用聚磷作为水处理剂中的一个关键的问题,它关系到冷却水系统中正磷酸根的含量、磷酸钙垢的析出、缓蚀阻垢效果、系统停留时间和排污等一系列问题。水解或降解后生成的正磷酸盐虽然有一定的缓蚀作用,但它通常是一种阳极型缓蚀剂,用量不足时易产生局部腐蚀,而且与水中的钙离子会生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀,造成热交换

器结垢。因此,一旦发生聚磷水解使冷却水系统正磷酸盐超标时,就得加大排污水量,以防系统中结成磷酸钙垢的危害。

影响聚磷水解的主要因素有以下几点:

(1) 温度。一般水温增高水解转化成正磷酸盐的量也将增多,所以有人用热水溶化玻璃态聚磷是错误的。

(2) pH。聚磷酸盐在酸性溶液中的水解速度比中性溶液快,因此,控制好水中 pH 很关键。

(3) 微生物。当水中有微生物存在时,由于微生物的活性,也会使水解速度加快。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)