



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909114

中图分类号 X703

文献标识码 A

张建民, 李哲远, 崔心水, 等. 外电阻对双阴极微生物燃料电池脱氮产电性能的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1762-1770.

ZHANG Jianmin, LI Zheyuan, CUI Xinshui, et al. Effect of external resistance on denitrification and electricity generation performance of double-cathode microbial fuel cell[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1762-1770.

# 外电阻对双阴极微生物燃料电池脱氮产电性能的影响

张建民<sup>1,\*</sup>, 李哲远<sup>1</sup>, 崔心水<sup>1,2</sup>, 周佳佳<sup>1</sup>, 李亚妮<sup>1</sup>

1. 西安工程大学城市规划与市政工程学院, 西安 710048

2. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054

第一作者: 张建民(1963—), 男, 学士, 副教授。研究方向: 水处理及其资源化。E-mail: 1029264224@qq.com

\*通信作者

**摘要** 为提高双阴极 MFC 的脱氮产电性能, 构建了双阴极微生物燃料电池系统, 考察了连续进水状态下阳极与缺氧阴极间外阻 ( $R_{A-A}$ ) 以及阳极与好氧阴极间外阻 ( $R_{A-O}$ ) 的变化对系统脱氮产电性能的影响。结果表明: 只增大一侧电阻会降低厌氧阳极的库仑效率和功率密度, 但能提高系统的脱氮效果; 当  $R_{A-O}$  由 200  $\Omega$  增大到 1 000  $\Omega$  时, TN 去除率由 43.81% 提高到 60.71%, 当  $R_{A-A}$  由 200  $\Omega$  增大到 1 000  $\Omega$  时, TN 去除率由 38.88% 提高到 61.52%; 当总外阻固定在 1 000  $\Omega$  时, 两侧电阻变化不影响阳极的功率密度和库仑效率, 其分别保持在 305.53  $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$  和 0.35% 左右; 电阻组合 ( $R_{A-A}/R_{A-O}$ ) 由 500  $\Omega/500 \Omega$  变化为 100  $\Omega/900 \Omega$ , TN 去除率由 62.32% 提高到 64.41%; 系统的硝化效果随  $R_{A-O}$  的增大而增强, 反硝化效果随  $R_{A-A}$  的减小而增强, 总氮去除效果随总外阻的增大而提升。低  $R_{A-A}$  与高  $R_{A-O}$  的外阻组合能有效提高双阴极三室 MFC 的脱氮能力。增大总外阻, 系统产电性能降低, 阳极表面微生物膜氧化性不断减弱, 总外阻不变, 阳极表面氧化性变化不大。研究探明了外电阻变化对三室双阴极 MFC 脱氮产电性能的影响, 为进一步提高 MFC 脱氮产电性能提供参考。

**关键词** 双阴极; 微生物燃料电池; 电阻; 脱氮; 循环伏安扫描

微生物燃料电池 (microbial fuel cells, MFC) 是一种通过可产电菌种的代谢作用来降解有机物, 并将代谢过程中产生的电子通过外电路传输进而产生电能<sup>[1-2]</sup>的装置。双阴极 MFC 可在去除 COD 的同时、进行硝化和反硝化过程, 从而提高了传统 MFC 的脱氮能力。ZHANG 等<sup>[3]</sup>在传统 MFC 阳极的两侧添加了好氧和厌氧阴极室, 这种复合多室的 MFC 系统可去除污水中 76% 的氮。LEE 等<sup>[4]</sup>构建了双阴极 MFC, 好氧阴极对氨氮的去除率可达 97.9%, 在缺氧阴极处理硝态氮, 其去除率为 89.9%。外电阻被认为是影响 MFC 性能的一项重要因素, 增大外阻不但会影响电池产电性能, 对电池内有机物的去除也有较大的影响。JANG 等<sup>[5]</sup>的研究表明, 在双室 MFC 中, 随外阻的增加, 电流和 COD 去除率均会降低。荣宏伟等<sup>[6]</sup>构建了阴极硝化和阳极反硝化的双室 MFC 发现, 外阻越小, 有机物降解速率越快, TN 去除率越高, 阳极表面生物膜产电菌的氧化能力越强。这些

收稿日期: 2019-09-20; 录用日期: 2019-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51778057)

报道均集中在研究外电阻对双室 MFC 的影响,但在 3 室 MFC 中,外电阻变化是否会有相同的结论尚需进一步的研究。本研究构建了 3 室 MFC,目的在于寻求优化 3 室 MFC 脱氮产电性能的组合。该系统的运行方式与传统 A<sup>2</sup>O 工艺相似,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,易与传统污水处理工艺相结合,且较双室 MFC 产电多。本研究通过变换不同的电阻组合以探明外阻变化对双阴极 MFC 产电脱氮性能的影响,为进一步提高 MFC 的脱氮产电性能提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料和仪器

1) 材料。MFC 接种的菌种来自西安北石桥污水厂二沉池回流污泥。MFC 以葡萄糖为唯一碳源,氮源全部由 NH<sub>4</sub>Cl 提供,进水指标为 COD 400 mg·L<sup>-1</sup>、氮含量 40 mg·L<sup>-1</sup>,具体组分为 0.425 g·L<sup>-1</sup> C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>、0.154 g·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl、0.029 g·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.014 g·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和微量元素<sup>[7]</sup>,以上试剂均为分析纯。

2) 仪器。电化学工作站(上海辰华 CHI760E);紫外分光光度计(棱光 UV757CRT)。

### 1.2 实验装置

如图 1 所示,本实验构建了由缺氧室、厌氧室和好氧室组成的 3 室微生物燃料电池反应器。缺氧室和厌氧室的有效容积均为 3 L,顶部加有盖板以保证室腔内的缺氧及厌氧环境,好氧室的容积为 4.5 L,无盖。各腔室之间采用 nafion117 型质子交换膜隔开。电池的电极均为 20 cm×30 cm×0.5 cm 的导电碳毡,做成圆筒状。取回的污泥曝气 24 h 后接种,接种量为反应器有效容积的 30%。

### 1.3 实验方法

MFC 采用连续进水方式启动。启动过程中,通过蠕动泵将进水流量控制为 8 mL·min<sup>-1</sup>,内回流比为 300%,厌氧阳极与缺氧阴极之间、厌氧阳极与好氧阴极之间均接有 200 Ω 的电阻箱。模拟污水从厌氧阳极底部进入反应器,发生氧化反应,为 2 个阴极提供电子。之后流入缺氧阴极,获得电子,发生反硝化反应,去除 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>后,进入好氧阴极,好氧室内发生硝化反应去除 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,硝化液回流至缺氧室,最终处理完成从好氧阴极出水<sup>[5]</sup>,工艺流程如图 2 所示。好氧阳极室添加微生物填料以提高好氧阴极室的硝化能力<sup>[8]</sup>。当连续 7 d 输出电压变化不超过 10 mV 时,则 MFC 启动成功。

MFC 启动成功后,采用流量为 8 mL·min<sup>-1</sup> 的连续进水,内回流比 300%,温度为 (30±0.5) °C。在以下 3 种情况下,考察电阻变化对 MFC 脱氮产电性能的影响。3 种电阻变化情况如下:阳极与缺氧阴极间电阻 ( $R_{A-A}$ ) 稳定在 200 Ω,阳极与好氧阴极间电阻 ( $R_{A-O}$ ) 为 200~1 000 Ω;  $R_{A-O}$  稳定在 200 Ω,  $R_{A-A}$  为 200~1 000 Ω; 总外阻保持为 1 000 Ω,调整不同  $R_{A-A}/R_{A-O}$  组合为 500 Ω/500 Ω、400 Ω/600 Ω、300 Ω/700 Ω、200 Ω/800 Ω、100 Ω/900 Ω。每组实验运行 7 d,各项指标均为系统稳定后测得的平均值。

### 1.4 分析方法

常规水质测试均采用国家标准方法<sup>[9]</sup>。采用重铬酸钾法测定溶液中 COD;采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法测定溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;采用紫外分光光度法测定溶液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度

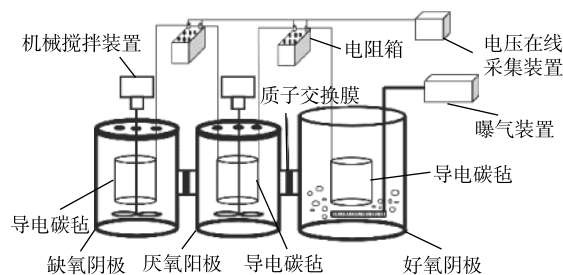


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

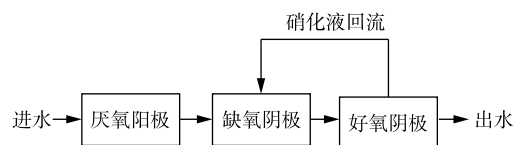


图 2 工艺流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of process flow

法测定溶液中 $\text{NO}_2^-$ 。

利用电化学工作站(上海辰华 CHI760E)对MFC阳极碳毡电极上的生物膜进行循环伏安扫描。测试采用三电极体系<sup>[10]</sup>:铂丝为对电极、Ag/AgCl为参比电极、碳毡为工作电极。电势扫描范围为 $-1.0\sim 1.0\text{ V}$ ,扫描速度为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

采用在线监测系统测量电压,每隔5 min记录一次。根据欧姆定律 $I=U/R$ 计算电流 $I$ ,根据式(1)计算功率密度。

$$P = UI/V \quad (1)$$

式中: $P$ 为体积功率密度, $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ ; $U$ 为电压, $\text{V}$ ;阳极与缺氧阴极之间、阳极与好氧阴极之间的电压分别记为 $U_{A-A}$ 和 $U_{A-O}$ , $\text{mV}$ ; $V$ 为阳极或阴室有效容积, $\text{m}^3$ , $R$ 为外电阻, $\Omega$ 。

库仑效率的计算方法<sup>[11]</sup>见式(2)。

$$\eta = MI/(n \cdot F \cdot \Delta C \cdot Q) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\eta$ 为库仑效率; $F$ 为法拉第常数,取值 $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\Delta C$ 为阳极进出水COD差或缺氧阴极进出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度差, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $M$ 为氧的摩尔质量(取值 $16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),或氮的摩尔质量(取值 $14\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); $n$ 为单位污染物所转移的电子数,在计算厌氧阳极时, $n=2$ ,在计算缺氧阴极时, $n=5$ ; $Q$ 为进水流量, $8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $R_{A-O}$ 变化对双阴极MFC脱氮产电的影响

系统运行稳定后,其他运行条件与启动阶段保持完全一致,调整 $R_{A-O}$ 为200、400、600、800、1 000  $\Omega$ ,每组运行7 d。 $R_{A-A}$ 始终为200  $\Omega$ 。在进水COD为 $(401.17\pm 1.73)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+$ -N为 $(40.92\pm 1.45)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,双阴极MFC各底物出水浓度如图3所示。

由图3(a)可知,电阻越大,阳极COD去除率越低,厌氧阳极出水COD由 $(87.01\pm 0.15)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $(151.63\pm 1.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,与外电阻对双室MFC影响的研究结论<sup>[5,10]</sup>一致。这主要是因为较高外阻的条件下,外电路会损耗大量电子,从阳极转移到阴极的电子数就会减少,此外,高外阻条件下底物不易在阳极表面氧化,因此,阳极内消耗的COD减少。

由图3(b)可知,出水 $\text{NO}_3^-$ 由 $(17.59\pm 0.48)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $(5.39\pm 0.07)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TN去除率由43.82%提高到60.71%。但在双室MFC中<sup>[5]</sup>,TN的去除率会随着外电阻增大而减小,与本实验结论相反,原因是双室MFC中 $\text{NO}_3^-$ 主要通过从阳极获得电子被还原为 $\text{N}_2$ 等产物去除,TN去除率会因外电路

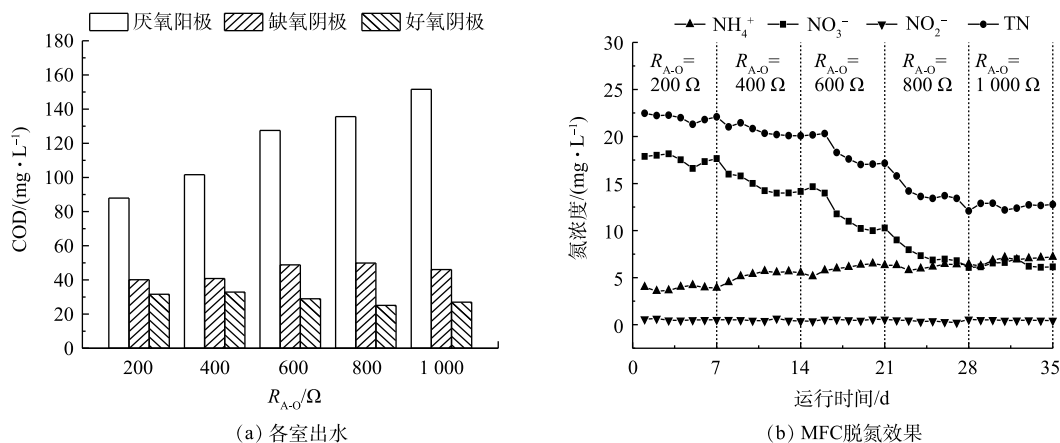


图3  $R_{A-O}$ 增大对污染物去除的影响

Fig. 3 Effect of increasing  $R_{A-O}$  on pollutant removal

转移电子的增多而提高; 而本实验处于连续进水状态, 发生反硝化反应的缺氧室有较高耗氧有机物(以 COD 计)流入, 因此,  $\text{NO}_3^-$ 除了能通过从电极获得电子被还原外, 还可通过异养反硝化菌(如脱氮小球菌、反硝化假单胞菌等)内源呼吸作用被消耗<sup>[11-12]</sup>。由图 3(a)可知,  $R_{A-O}$ 越高, 厌氧室对 COD 的利用率越低, 则流入缺氧室的耗氧有机物(以 COD 计)越高, 可利用碳源变多使得异养反硝化菌进行无氧呼吸的生化过程增强,  $\text{NO}_3^-$ 作为氮源被有效去除<sup>[13]</sup>。

图 4 反映了输出电压随电阻的变化情况。由图 4 可知: 随着  $R_{A-O}$  的增大,  $U_{A-O}$  由  $(285 \pm 5)$  mV 升高到  $(491 \pm 4)$  mV, 通过式 (1) 计算, 好氧阴极的功率密度由  $(90.25 \pm 1.29)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$  降低至  $(66.58 \pm 2.98)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $U_{A-A}$  由  $(212 \pm 3)$  mV 降低至  $(134 \pm 3)$  mV, 缺氧阴极的功率密度由  $(74.91 \pm 0.89)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$  降低至  $(34.57 \pm 2.12)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 厌氧阳极的功率密度由  $(411.68 \pm 5.39)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$  降低至  $(288.13 \pm 4.21)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ 。以上说明  $R_{A-O}$  增大, 电池的产电性能变差, 与对双室 MFC 的研究结果<sup>[14-15]</sup>一致。原因是外阻变大, 胞外电子的转移阻力增大, 电子的传递速率减缓, 则电流减小, 同时外电阻的增大会使得电子大部分消耗在运输过程中, 改变了电路中电子的分配比, 产电性能变差。同时可以观察到, 在每次增大  $R_{A-O}$  的瞬间,  $U_{A-A}$  都会立刻上升 5~10 mV。这是由于 2 个阴极对电子是竞争关系<sup>[16]</sup>,  $R_{A-O}$  增大会阻碍电子向好氧阴极的传输, 电子流向缺氧阴极, 所以  $U_{A-A}$  暂时上升。随后由于总外阻增大, 电池产电能力减弱,  $U_{A-A}$  也开始下降。

由表 1 可知, 缺氧阴极中库仑效率由  $(1.63 \pm 0.02)\%$  降低至  $(1.28 \pm 0.03)\%$ , 随  $R_{A-A}$  的增大而降低, 说明系统通过电极的脱氮能力下降。这是由于缺氧室存在的 2 种反硝化过程(电极反硝化与生物反硝化)对电子受体  $\text{NO}_3^-$  是竞争关系<sup>[17-18]</sup>, 生物反硝化的增强会抑制  $\text{NO}_3^-$  从电极获取电子的能力, 电极反硝化减弱。虽然电极反硝化在  $R_{A-O}$  增大的过程中减弱, 但总的反硝化过程增强, 说明本系统中的反硝化过程由生物反硝化过程主导。

## 2.2 $R_{A-A}$ 变化对双阴极 MFC 脱氮产电的影响

将 MFC 两侧电阻回调至同为  $200 \Omega$  的状态, 运行稳定后, 固定  $R_{A-O}$  为  $200 \Omega$ , 调整  $R_{A-A}$  为  $200$ 、 $400$ 、 $600$ 、 $800$ 、 $1\ 000 \Omega$ , 每组运行 7 d。在进水的 COD 为  $(400.12 \pm 3.63)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为  $(40.51 \pm 2.12)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下, 双阴极 MFC 各底物出水浓度如图 5 所示。由图 5 可知, 在  $R_{A-A}$  增大过程中, 各个阶段初始的  $\text{NH}_4^+$  浓度均大于前文  $R_{A-O}$  增大过程中  $\text{NH}_4^+$  出水浓度。这是由于好氧阴极内  $\text{NH}_4^+$  和电极对  $\text{O}_2$  是竞争关系<sup>[16]</sup>, 较大的  $R_{A-O}$  会阻碍电子向好氧阴极传输, 电极对  $\text{O}_2$  竞争性减弱, 硝化细菌可获得更多  $\text{O}_2$  进行硝化反应, 因此, 较大的  $R_{A-O}$  状态下系统会有更高的  $\text{NH}_4^+$  去除率。TN 去除率也随着  $R_{A-A}$  的增大而升高, 说明双阴极 MFC 中,  $R_{A-A}$  和  $R_{A-O}$  的增大均能有效提高系统对总氮的去除率。 $R_{A-A}$  增大对污染物去除的影响与前文一致。

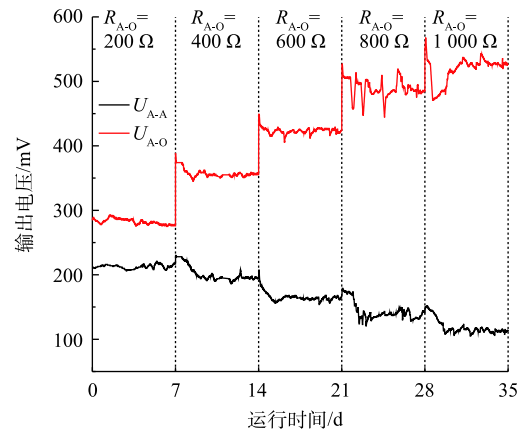


图 4  $R_{A-O}$  增大对输出电压的影响

Fig. 4 Effect of increasing  $R_{A-O}$  on output voltage

表 1  $R_{A-O}$  增大对产电性能的影响

Table 1 Effect of increasing  $R_{A-O}$  on electrical performance

$R_{A-A}/\Omega$	功率密度/ $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$			库仑效率/%	
	厌氧阳极	缺氧阴极	好氧阴极	厌氧阳极	缺氧阴极
200	411.68	74.91	90.25	0.49	1.63
400	345.16	64.03	70.81	0.40	1.51
600	303.71	46.48	66.97	0.35	1.36
800	300.80	41.61	65.28	0.32	1.29
1 000	288.13	34.57	64.68	0.30	1.28

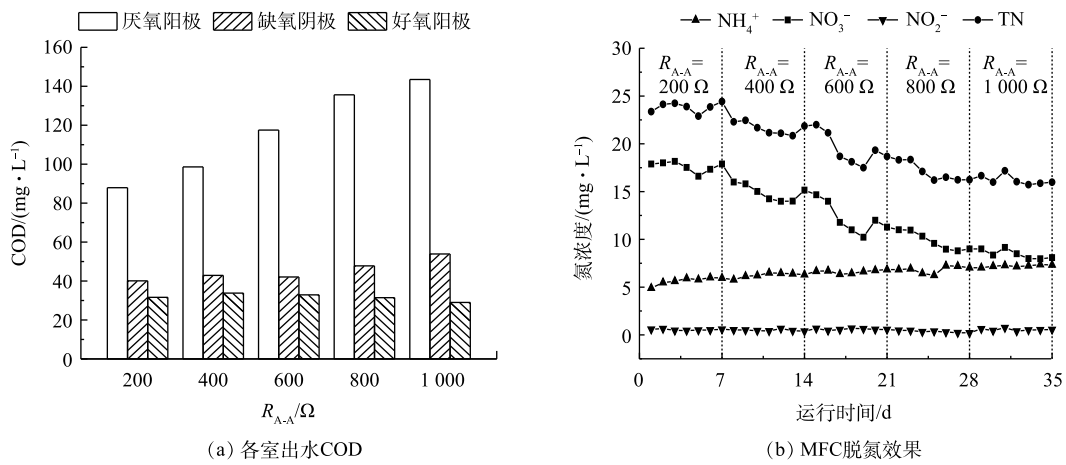


图5  $R_{A-A}$  增大对污染物去除的影响

Fig. 5 Effect of increasing  $R_{A-A}$  on pollutant removal

由图6可知：随着 $R_{A-A}$ 的增大， $U_{A-A}$ 由 $(209 \pm 8)$  mV升高到 $(409 \pm 11)$  mV，好氧阴极的功率密度由 $(91.51 \pm 1.33)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ 降低至 $(53.78 \pm 2.18)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ ； $U_{A-O}$ 由 $(289 \pm 5)$  mV降低至 $(225 \pm 13)$  mV，缺氧阴极的功率密度却由 $(73.85 \pm 1.21)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ 降低至 $(55.76 \pm 5.19)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ ；厌氧阳极的功率密度由 $(419.97 \pm 3.11)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ 降低至 $(316.39 \pm 2.22)$   $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$ 。以上说明 $R_{A-A}$ 的增大使得电池的产电性能变差，且 $R_{A-O}$ 增大的影响略大于 $R_{A-A}$ 增大的影响。

由表2可知，缺氧阴极的库仑效率由 $(1.95 \pm 0.01)\%$ 降低至 $(0.67 \pm 0.03)\%$ ，降幅明显高于 $R_{A-O}$ 增大时缺氧阴极库仑效率的降幅，说明 $R_{A-A}$ 增大对电极反硝化的影响大于 $R_{A-O}$ 增大对电极反硝化的影响。这是由于 $R_{A-A}$ 增大阻碍了电流向缺氧阴极的传输， $\text{NO}_3^-$ 从电极获得的电子减少，电极反硝化能力因此减弱。

### 2.3 不同外阻组合对双阴极MFC脱氮产电的影响

将MFC两侧电阻调整至同为 $500 \Omega$ ，运行稳定后，固定总外阻为 $1000 \Omega$ ，调整不同 $R_{A-A}/R_{A-O}$ 组合为 $500 \Omega/500 \Omega$ 、 $400 \Omega/600 \Omega$ 、 $300 \Omega/700 \Omega$ 、 $200 \Omega/800 \Omega$ 、 $100 \Omega/900 \Omega$ ，实验编号为1~5，每组运行7 d。在进水的COD为 $(399.1 \pm 4.61)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $(41.08 \pm 1.98)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下，双阴极MFC各底物的出水浓度如图7所示。由图7(a)和表3可知，总外阻不变，厌氧室出水COD保持在 $138.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右，这说明在固定总外阻的情况下，改变 $R_{A-A}$ 和 $R_{A-O}$ 不会影响阳极内有机物氧化产生电子的过程。由表3和图7(b)可知，缺氧阴极的库仑效率由 $(0.61 \pm 0.02)\%$ 上升至 $(1.53 \pm 0.03)\%$ ，总氮去除率由 $(62.32 \pm 0.77)\%$ 上升至 $(64.41 \pm 0.32)\%$ ，出水的硝态氮由 $(8.59 \pm 0.97)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $(7.99 \pm 1.02)$   $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其原因是，缺氧室进水COD变化不大，反硝化细菌内源呼吸消耗的

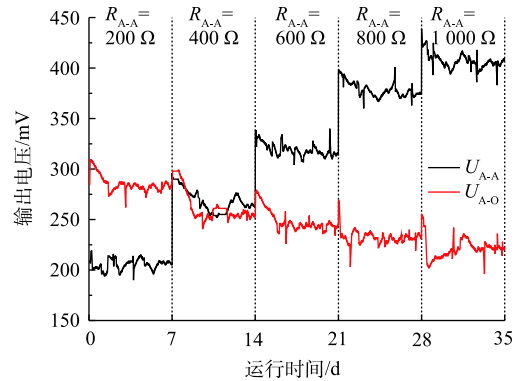


图6  $R_{A-A}$  增大对输出电压的影响

Fig. 6 Effect of increasing  $R_{A-A}$  on output voltage

表2  $R_{A-A}$  增大对产电性能的影响

Table 2 Effect of increasing  $R_{A-A}$  on electrical performance

$R_{A-A}/\Omega$	功率密度/ $(\text{mW} \cdot \text{m}^{-3})$			库仑效率/%	
	厌氧阳极	缺氧阴极	好氧阴极	厌氧阳极	缺氧阴极
200	419.97	73.85	91.51	0.48	1.95
400	341.47	58.96	73.96	0.40	1.19
600	327.21	56.53	65.61	0.37	0.86
800	320.38	59.51	59.29	0.35	0.72
1000	316.39	55.76	53.78	0.33	0.67

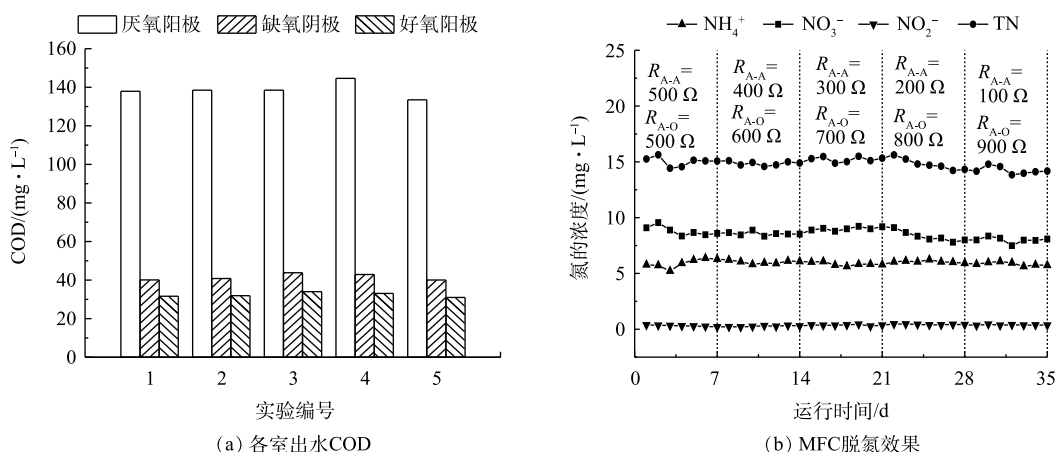


图 7 总外阻不变电阻组合对污染物去除情况

Fig. 7 Pollutants removal by the combination of total external resistance and invariable resistance

表 3 总外阻不变不同组合对双阴极 MFC 产电性能的影响

Table 3 Influence of the combination of total external resistance and invariable resistance on electricity properties of the dual cathode three-chamber MFC

实验编号	电阻/ $\Omega$		功率密度/ $(\text{mW}\cdot\text{m}^{-3})$			库仑效率/%	
	$R_{A-A}$	$R_{A-O}$	厌氧阳极	缺氧阴极	好氧阴极	厌氧阳极	缺氧阴极
1	500	500	304.65	48.24	73.62	0.32	0.61
2	400	600	305.74	51.66	77.35	0.34	0.68
3	300	700	304.62	52.32	75.91	0.34	0.75
4	200	800	309.38	50.46	70.56	0.36	0.95
5	100	900	305.53	52.56	65.23	0.39	1.53

$\text{NO}_3^-$ 一定的情况下,  $R_{A-A}$ 降低, 阳极向缺氧阴极转移电子的损耗减少,  $\text{NO}_3^-$ 可从电极获得的电子增多, 电极反硝化过程增强, TN 去除率因此上升, 这同双室 MFC 与外阻关系的结论<sup>[5-6]</sup>一致。

由图 8 可知, 当  $U_{A-A}$  由  $(269\pm 4)$  mV 降低至  $(113\pm 8)$  mV 时, 好氧阴极的功率密度由  $(73.62\pm 1.14)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$  降低至  $(65.23\pm 2.11)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 当  $U_{A-O}$  由  $(407\pm 5)$  mV 升高至  $(516\pm 15)$  mV 时, 缺氧阴极的功率密度由  $(73.62\pm 1.26)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$  降低至  $(65.23\pm 4.24)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 厌氧阳极的功率密度由  $(304.65\pm 3.67)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$  变为  $(305.19\pm 1.22)$   $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ , 这说明固定总外阻不影响电池的产电能力。

#### 2.4 外阻对双阴极 MFC 阳极电化学性能的影响

由图 9 可以看出, 空白碳毡没有出现氧化峰, 说明碳毡本身不具有氧化性<sup>[19]</sup>。

由图 9(b)可知:  $R_{A-A}$  固定为  $200\ \Omega$  时,  $R_{A-O}$  为  $200\ \Omega$  时, 在  $E=-0.612\ \text{V}$  出现电流为  $1.429\times 10^{-2}\ \text{A}$  的氧化峰;  $R_{A-O}$  为  $600\ \Omega$  时, 在  $E=-0.987\ \text{V}$  出现电流为  $6.861\times 10^{-3}\ \text{A}$

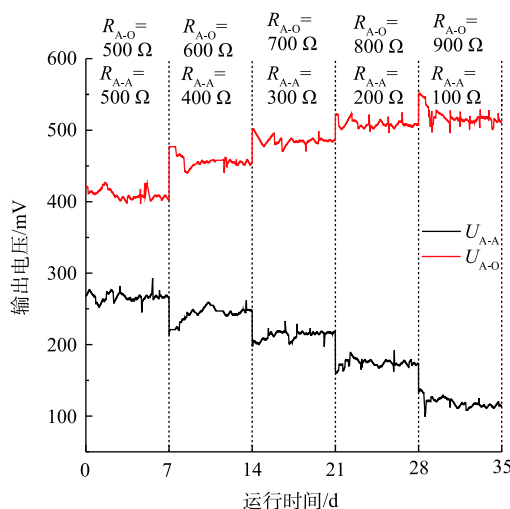


图 8 总外阻不变时电压变化

Fig. 8 Changes of voltage under unchanged total external resistance

的氧化峰； $R_{A-O}$  为  $1\ 000\ \Omega$  时，在  $E=-0.479\ \text{V}$  出现了电流为  $1.429\times 10^{-3}\ \text{A}$  的氧化峰。由图 9(c) 可知： $R_{A-O}$  固定为  $200\ \Omega$  时， $R_{A-A}$  为  $200\ \Omega$  时，在  $E=-0.649\ \text{V}$  出现电流为  $1.180\times 10^{-2}\ \text{A}$  的氧化峰； $R_{A-O}$  为  $600\ \Omega$  时，在  $E=-0.938\ \text{V}$  出现电流为  $4.867\times 10^{-3}\ \text{A}$  的氧化峰； $R_{A-O}$  为  $1\ 000\ \Omega$  时，在  $E=-0.763\ \text{V}$  出现了电流为  $2.429\times 10^{-3}\ \text{A}$  的氧化峰。由图 9(d) 可见，总外阻不变，氧化峰的位置基本没有改变(此处只展示  $R_{A-A}/R_{A-O}$  为  $500\ \Omega/500\ \Omega$  的 CV 图谱)，在  $E=-0.679\ \text{V}$  出现电流为  $5.869\times 10^{-4}\ \text{A}$  的氧化峰。结果显示，外电阻越高，阳极形成的生物膜上产电活性菌的氧化能力越弱，总外阻不变不影响阳极生物膜的氧化性<sup>[20]</sup>。

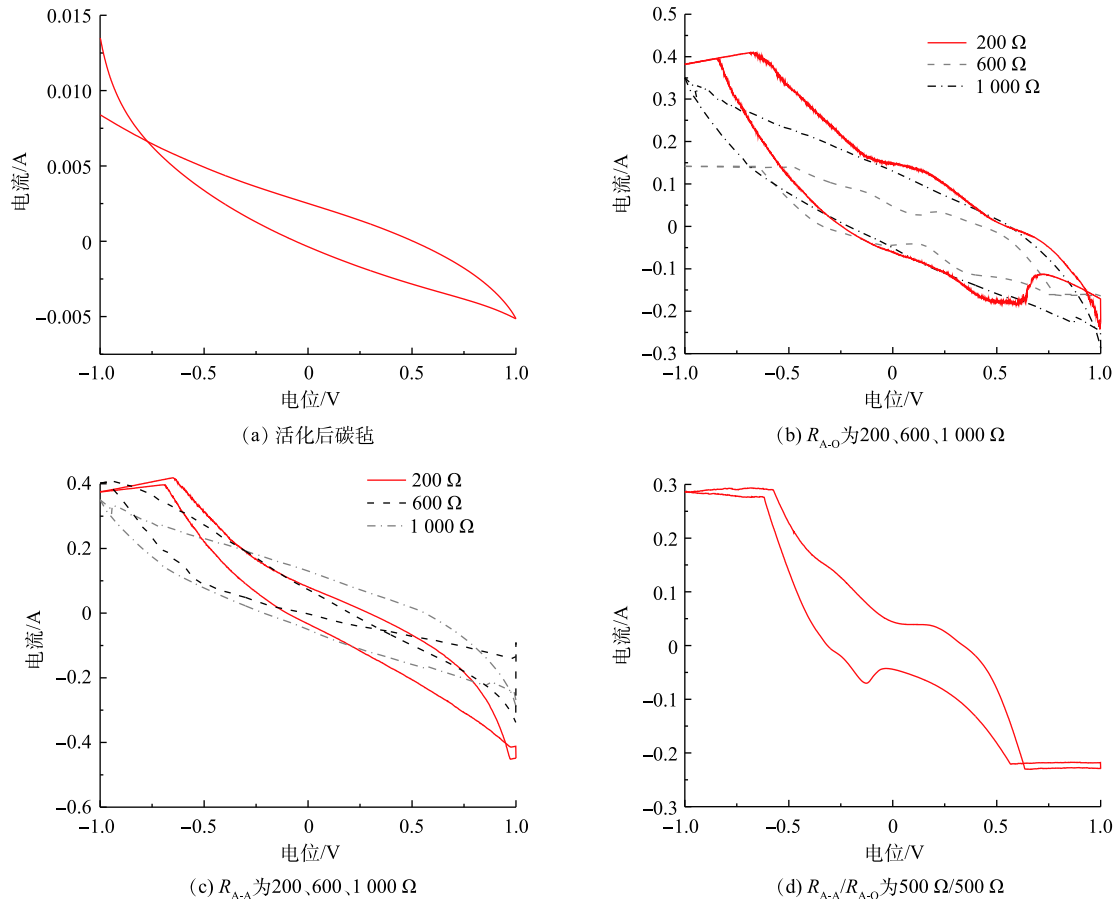


图 9 循环伏安扫描图

Fig. 9 Cyclic voltammogram spectra

### 3 结论

1) 连续进水 3 室双阴极 MFC 的 TN 去除率随总外阻的增大而增大。系统的反硝化过程由生物内源呼吸脱氮过程主导，受缺氧室进水 COD 影响明显。系统的硝化效果随  $R_{A-O}$  的增大而增强，反硝化效果随  $R_{A-A}$  的减小而增强。

2) 连续进水 3 室双阴极 MFC 的产电性能随总外电阻的增大而减弱，输出电压、功率密度和库仑效率均有明显的降低。在总外阻不变的情况下，3 室双阴极 MFC 的产电性能不受  $R_{A-O}$  和  $R_{A-A}$  的影响。

3) 循环伏安扫描结果显示，随着总外阻的增大，阳极表面微生物膜的氧化性减弱。在固定总外阻时，调整  $R_{A-A}/R_{A-O}$  不会影响阳极表面微生物膜的氧化性。为了提高双阴极三室 MFC 的脱氮能力，可在降低总外阻的前提下，采用较低  $R_{A-A}$  与较高  $R_{A-O}$  的外阻组合来实现。

## 参 考 文 献

- [1] 王大维, 李浩然, 冯雅丽, 等. 微生物燃料电池的研究应用进展[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1067-1075.
- [2] ZHANG Q G, HU J J, LEE D J. Microbial fuel cells as pollutant treatment units: research updates[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 217: 121-128.
- [3] ZHANG F, HE Z. Simultaneous nitrification and denitrification on with electricity generation in dual-cathode microbial fuel cells[J]. *Chemistry Technology Biotechnology*, 2012, 87(1): 153-159.
- [4] 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 Research*, 2015, 84: 43-48.
- [5] JANG J K, PHAM T H, CHANG I S. Construction and operation of a novel mediator and membra-less microbial fuel cell[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(8): 1007-1012.
- [6] 荣宏伟, 王佳, 储昭瑞, 等. 外阻对双室微生物燃料电池性能的影响[J]. 水处理技术, 2019, 45(1): 46-50.
- [7] 刘昌强, 吴俊奇, 崔勇, 等. 多段式接触氧化法处理城市污水实验研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(5): 89-93.
- [8] 李晶, 宋箭, 伍昌年, 等. 倒置A<sup>2</sup>/O-动态膜生物反应器活性污泥培养和启动实验研究[J]. 应用化工, 2014, 43(9): 1572-1575.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [10] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5212-5217.
- [11] 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 & Biosystems Engineering*, 2016, 39(6): 893-900.
- [12] KIM J R, ZUO Y, REGAN J M, et al. Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 99(5): 1120-1127.
- [13] 高美云, 刘兴国, 曾宪磊, 等. 有机碳对养殖池塘沉积物种反硝化、厌氧氨氧化的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 49-56.
- [14] SIVAKUMAR M, PANDIT A B. Wastewater treatment: A novel energy efficient hydrodynamic avital technique[J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2002, 9(3): 123-131.
- [15] 张培远, 刘中良, 侯俊先. 外阻对微生物燃料电池性能的影响[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(10): 1777-1780.
- [16] 崔心水, 赵剑强, 薛腾, 等. 微生物燃料电池同步硝化反硝化脱氮产电研究[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 646-650.
- [17] 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.



- [18] 梁鹏, 张玲, 黄霞, 等. 双筒型微生物燃料电池生物阴极反硝化研究[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1932-1936.
- [19] ZHANG L X, ZHOU S G, ZHUANG L, et al. Microbial fuel cell based on klebsiella pneumoniae biofilm[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(10): 1641-1643.
- [20] CAO X X, HUANG X, BOON N, et al. Electricity generation by an enriched phototrophic consortium in a microbial fuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1392-1395.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Effect of external resistance on denitrification and electricity generation performance of double-cathode microbial fuel cell

ZHANG Jianmin<sup>1,\*</sup>, LI Zheyuan<sup>1</sup>, CUI Xinshui<sup>1,2</sup>, ZHOU Jiajia<sup>1</sup>, LI Yani<sup>1</sup>

1. School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China

\*Corresponding author, E-mail: 1029264224@qq.com

**Abstract** In order to improve the nitrogen removal and electricity generation performance of dual cathode MFC, a dual cathode microbial fuel cell system was built. Under continuous water inflow, the effects of change in the external resistance between the anode and the anoxic cathode ( $R_{A-A}$ ) and the external resistance between the anode and the aerobic cathode ( $R_{A-O}$ ) on the nitrogen removal and electricity generation performance of the system were examined. The results showed that when the resistance on one side increased, the coulomb efficiency and power density of the anaerobic anode decreased, but the nitrogen removal effect of the system increased. When  $R_{A-O}$  increased from 200  $\Omega$  to 1 000  $\Omega$ , TN removal rate increased from 43.81% to 60.71%. When  $R_{A-A}$  increased from 200  $\Omega$  to 1 000  $\Omega$ , TN removal rate increased from 38.88% to 61.52%. When the total external resistance was fixed at 1 000  $\Omega$ , the changes in the resistance on both sides did not affect the power density and Coulomb efficiency of the anode, which could maintain at about 305.53  $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$  and 0.35%, respectively. The combination of small  $R_{A-A}$  and large  $R_{A-O}$  could improve the nitrogen removal effect of dual cathode MFC, when the resistance combination ( $R_{A-A}/R_{A-O}$ ) changed from 500  $\Omega/500 \Omega$  to 100  $\Omega/900 \Omega$ , TN removal rate increased from 62.32% to 64.41%. The nitrification effect of the system increased with the increase of  $R_{A-O}$ , the denitrification effect increased with the decrease of  $R_{A-A}$ , and the total nitrogen removal effect increased with the increase of total external resistance. The external resistance combination of low  $R_{A-A}$  and high  $R_{A-O}$  could effectively improve the nitrogen removal capacity of the dual cathode three-chamber MFC. Increasing the total external resistance reduced the power generation performance of the system, and weakened the oxidizing ability of the microbial membrane on the anode surface. The total external resistance did not change, then little change in surface oxidation of the anode occurred. This study clarified the effects of change in the external resistance on the nitrogen removal and electricity generation performance of the dual cathode three-chamber MFC, and provided the reference for the further improvement of the nitrogen removal and electricity generation performance of MFC.

**Keywords** dual-cathode; microbial fuel cells; resistance; nitrogen removal; cyclic voltammetric scanning