

好氧生物阴极型微生物燃料电池的同时硝化和产电的研究

谢珊¹, 陈阳², 梁鹏¹, 黄霞^{1*}

(1. 清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:在两室型微生物燃料电池的阴极室接种硝化菌实现了同时硝化和产电。硝化过程和产电过程在同一区域实现,不仅能够充分利用曝气的溶解氧,节省曝气能源消耗,而且硝化过程产生的额外的质子,有效地避免了产电过程所造成的阴极 pH 值升高。运行稳定期间 MFC 的最大电流和最大功率密度分别为 47 mA 和 45.50 W/m³, 当进水氨氮浓度为 153.4 mg/L 时, 硝化速率为 5.98 mg/(L·d)。硝化菌会与产电菌竞争溶解氧,但当溶解氧浓度控制在 3.5~5.0 mg/L 时, 硝化过程未对产电产生明显影响。无缓冲溶液的条件下,加入氨氮时的阴极电势比未加入氨氮时的阴极电势高 124 mV,且阴极电势变化的阶段与氨氮降解的过程是一一对应的。H⁺离子的理论计算表明,硝化过程产生的 H⁺离子(8.14×10^{-3} mol)与产电过程消耗 H⁺离子(8.54×10^{-3} mol)数量相当,证实了硝化作用中产生的 H⁺离子能够补偿阴极室由于产电造成的 H⁺离子的消耗,维持系统 pH 值的稳定。

关键词:微生物燃料电池; 好氧生物阴极; 硝化作用; pH 值

中图分类号:X382 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1601-06

Simultaneous Electricity Generation and Nitrification in a Microbial Fuel Cell with Aerobic Biocathode

XIE Shan¹, CHEN Yang², LIANG Peng¹, HUANG Xia¹

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The present study demonstrated simultaneous electricity generation and nitrification in a two-chamber microbial fuel cell (MFC) with aerobic biocathode seeded with nitrifying bacteria. Nitrification process and power production simultaneously happening in the same region not only saved energy consumption of aeration by making the best use of oxygen, but also produced additional proton by nitrification process, which effectively prevented alkaline at the cathode caused by power production. The maximum nominal current and maximum power density were 47 mA and 45.50 W/m³, respectively. The NH₄⁺-N removal rate was 5.98 mg/(L·d) when NH₄⁺-N concentration was 153.4 mg/L. The nitrifying bacteria competed with electrochemically-active bacteria for oxygen. However, the nitrification was of little effect on bioelectricity production when oxygen concentration was as high as 3.5~5.0 mg/L. The average cathodic voltage with addition of NH₄⁺-N was 124 mV higher than that of without NH₄⁺-N addition when no buffer was added in the medium. Cathodic variations were corresponded with nitrification process. The theoretical calculation of H⁺ ion proved that, the additional H⁺ ion produced by nitrification process (8.14×10^{-3} mol) was similar with the H⁺ ion consumed by power production process (8.54×10^{-3} mol), which confirmed that nitrification could compensate the pH gradient caused by bioelectricity process in the cathode, and maintained the stable pH value to a certain extent.

Key words: microbial fuel cell (MFC); aerobic biocathode; nitrification; pH value

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是一种利用微生物的催化作用,将有机物中的化学能转化为电能的装置,通常由阳极室、阴极室和离子交换膜构成。在阳极室中,有机物在微生物的作用下分解产生电子,电子首先传递到阳极,然后通过外电路到达阴极,同时微生物分解作用产生的质子通过离子交换膜传递到阴极;在阴极室中,电子、氧化剂和质子反应得到还原产物,完成整个生物电化学过程

和能量转化过程^[1,2]。目前已证实多种有机物和污染物能够被微生物利用获得电能,包括乙酸^[3]、葡萄糖^[4]、海洋底泥^[5]、食品废水^[6]、养殖废水^[7]、城

收稿日期:2009-09-16; 修订日期:2009-12-14

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z329);
科技部国际合作计划项目(2006DFA91120)

作者简介:谢珊(1980~),女,博士,主要研究方向为污水处理与资源化,E-mail:xieshan@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail:xhuang@tsinghua.edu.cn

市污水^[8]等,将 MFC 应用于废水处理,能够回收能源,降低废水处理的能耗,变废为宝,极具理论和应用价值。

阴极是 MFC 的重要组成部分,早期的 MFC 阴极中常常加入金属催化剂以提高 MFC 的产电性能^[9],Pt 是使用最广泛的高效催化剂,但由于 Pt 价格昂贵,极大地增加了 MFC 的成本,不适于 MFC 的规模化应用。采用微生物作为阴极催化剂,不但可以显著降低 MFC 的建造成本,增强 MFC 运行的稳定性^[10~12],而且利用阴极微生物的代谢作用还可以去除水中的多种污染物^[13~15],因此,生物阴极型 MFC 成为了近年来 MFC 领域研究的热点。

生物阴极型 MFC 中遇到的主要瓶颈问题是 pH 值波动。在常规的两室型 MFC 中,为了维持系统中电荷的平衡,当一定量的电子在电场的作用下通过外电路从阳极流入阴极时,就会有等量的质子从阳极经阳离子交换膜进入阴极。然而,由于阳离子交换膜的非特异选择性,溶液中的其他阳离子如钠离子、钾离子等,会代替质子扩散进入阴极,使得 MFC 的阳极室和阴极室出现 pH 值的偏移,阳极 pH 值降低,阴极 pH 值升高,最终导致产电微生物的活性下降,输出电压和阴极电势都明显降低^[16,17]。为了避免出现 pH 值偏移的问题,研究者考虑了一些对策。Liu 等^[18]考察了无膜的生物阴极型 MFC,解决了 pH 值波动的问题,但是无膜 MFC 中,溶解氧会直接扩散进入阳极,导致其库仑效率偏低(只有 12% 左右);Freguia^[13]● 阳极室的出水直接流入阴极室,不但强化了有机物的去除效果,而且为质子从阳极向阴极的扩散和传递提供了额外的通道,在一定程度上解决了阴、阳极室 pH 值波动的问题。

在本研究中,笔者通过向阴极室投加硝化细菌的方法,在 MFC 的阴极中,同时实现硝化和稳定产电 2 个过程,利用硝化过程产生的额外的质子,避免了产电过程造成的阴极 pH 值升高。考察了 MFC 的产电功率和硝化速率,并进一步通过理论计算,验证了硝化过程对稳定 MFC 系统 pH 值和促进产电的积极作用。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置采用图 1 所示的两室型 MFC,阳极室和阴极室总体积分别为 0.5 L 和 1.0 L,之间用阳离子交换膜(有效面积为 100 cm²)隔开。阳极和阴极材料均为 1 cm × 1 cm × 1 cm 的碳毡(三业炭素有限

公司,北京)。填充炭毡后,阳极室和阴极室的净体积分别为 0.3 L 和 0.6 L(空隙率为 60%)。以石墨棒作为电极,数据采集系统为 DAQ2213,外电阻为可调电阻箱,参比电极为饱和甘汞电极。

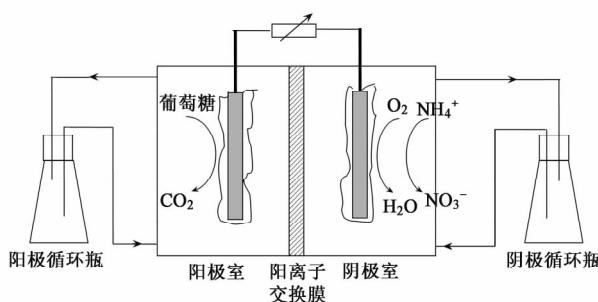


图 1 两室型生物阴极型 MFC 的结构示意

Fig. 1 Schematic diagram of two-chamber MFC with aerobic biocathode

1.2 微生物接种与运行

阳极室和阴极室的接种污泥分别取自北京市清河污水处理厂中二沉池的厌氧污泥和曝气池的好氧污泥,在室温下分别培养 24 h 后,取 20 mL 分别加入阳极室和阴极室。另外,为增加阴极室中氨氧化菌的浓度,从长期运行的处理氨氮废水的硝化反应器取少量硝化菌一并接种到阴极室。

阳极室基质为: KH₂PO₄ 4.4 g/L, K₂HPO₄ 3.4 g/L, NaCl 0.5 g/L, MgCl₂ · 6H₂O 0.05 g/L, CaCl₂ 0.05 g/L, NaAc 1.6 g/L(对应 COD 约为 1 200 mg/L), NH₄Cl 0.05 g/L, 阳极基质曝气 20 min 后加入阳极室。阴极室基质为:除将阳极室基质中的 NaAc 成分换成了 NaHCO₃ 和 NH₄Cl(浓度分别为 1 g/L 和 0.2 g/L)外,其他成分不变。当考察硝化过程对 MFC 系统 pH 值的影响时,取消阳极和阴极基质中的 KH₂PO₄ 和 K₂HPO₄ 成分,同时将阴极基质中 NaHCO₃ 浓度减少至 0.1 g/L,并用 KCl 替换基质中减少的上述磷酸盐和 NaHCO₃ 成分。为了保证试验具有可比性,保持无缓冲溶液时的基质电导率与有缓冲时的基本相同(电导率在 7.5 ~ 8.0 mS/cm 之间)。

试验采用间歇式运行方式,在启动期和运行初期,当阳极电势发生急剧下降时,表示 NaAc 的浓度不能再维持产电微生物正常产电,此时向阳极投加新的碳源;运行稳定期,NaAc 消耗速度较快,阳极每隔 1 ~ 2 d 加入新的碳源。测量阴极室中氨氮的浓度,当氨氮浓度降低到 0 mg/L 时,更换新的阴极基质。阳极和阴极溶液均用循环泵进行充分混合(循

环流速 200 mL/min), 以避免反应器中出现浓度梯度和死区。为避免 pH 值的变化对生物反应产生不良影响, 用 1 mol/L HCl 或 NaOH 控制阳极和阴极的 pH 值在 7.0~7.5 的范围。反应器在黑暗避光条件下运行, 温度为室温。

1.3 分析方法

COD、氨氮、硝态氮和亚硝态氮的浓度采用标准方法^[19]进行测定, pH 值采用 pH 计测量, DO 值用 DO 仪测量。硝化速率的计算公式如下:

$$v_{\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}} = \frac{(c_0 - c_1) \times (V_{\text{C}0} + V_{\text{R}})}{V_{\text{C}} \times t} \quad (1)$$

式中, $v_{\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}}$ 表示硝化速率, c_0 和 c_1 分别表示阴极进水和反应 24 h 后的氨氮浓度, $V_{\text{C}0}$ 、 V_{R} 和 V_{C} 分别表示阴极净体积(0.6 L)、循环瓶体积(0.5 L)和阴极室总体积(1.0 L), t 为反应时间。

输出电压(U)和阴极电势(E_{C})用数据采集系统自动记录存储, 阳极电势由 $E_{\text{A}} = E_{\text{C}} - U$ 近似表示。外电阻(R_{ex})的大小通过可调电阻箱控制, 电流用欧姆定律 $I = U/R_{\text{ex}}$ 计算得到。极化曲线用恒电位仪进行测量, 扫描速度为 0.1 mV/s。功率密度 P (单位: W/m³)的计算公式如下:

$$P = \frac{U^2}{V_{\text{A}0} R_{\text{ex}}} \quad (2)$$

式中 $V_{\text{A}0}$ 表示 MFC 阳极室的净体积, 单位:m³。

2 结果与讨论

2.1 同时硝化和产电 MFC 的启动和稳定运行

MFC 接种混合菌微生物后, 其产电能力需要经过一个启动期才能达到稳定。如图 2 所示, 当外阻为 5 000 Ω 时, 经过一周时间的培养和驯化, 输出电压增加到 640 mV, 阴极电势增加至 490 mV, 表明 MFC 启动成功。图 2 中箭头表示阳极加入碳源的周期。反应器启动成功后, 逐步降低外阻至 60 Ω, 此时的输出电压仍然能维持在 700 mV 以上。

对运行前期和运行稳定期的 MFC 进行极化曲线的测定, 结果见图 3。第 16 d, MFC 中的微生物生长还未达到稳定, 此时, 反应器能达到的最大电流仅为 9 mA, 最大功率密度仅有 4.97 W/m³; 当反应器运行到第 37 d 时, MFC 的产电能力明显增强, 最大电流和最大功率密度分别达到 47 mA 和 45.50 W/m³, 说明经过一个多月的生长, 产电微生物的活性达到了较好的状态。

2.2 同时硝化和产电 MFC 的硝化速率

不同氨氮浓度下 MFC 的阴极室对氨氮的去除

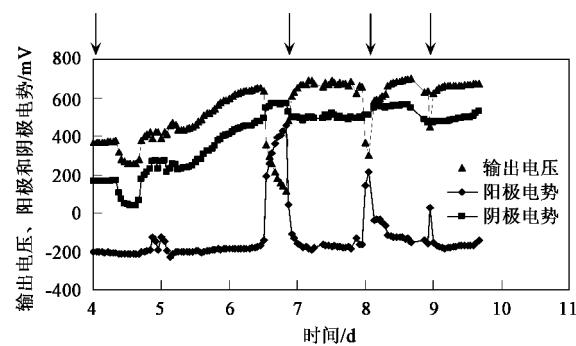


图 2 启动阶段输出电压、阳极和阴极电势的变化
Fig. 2 Variation of voltage, anodic potential and cathodic potential during start-up

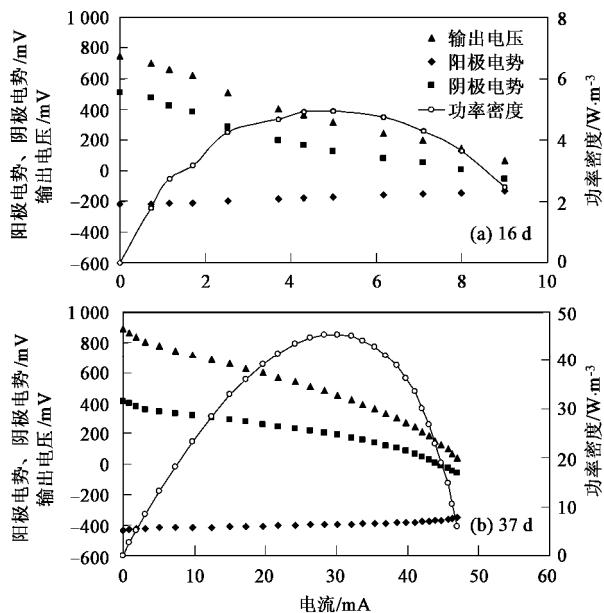


图 3 运行 16 和 37 d MFC 的极化曲线
Fig. 3 Polarization curves at day 16 and day 37

情况见图 4 和表 1。当氨氮浓度由 45.8 mg/L 增加到 153.4 mg/L 时, 氨氮浓度降低到 0 mg/L 的时间由 20 h 延长到 36 h, 硝化速率由 2.10 mg/(L·d) 增加到 5.98 mg/(L·d), 说明 MFC 的阴极室对氨氮具有良好的去除效果, 硝化过程和产电过程能够在 MFC 中同时实现。从表 1 中还可以看出, 随着氨氮浓度的增加, 平均输出电压和平均功率密度有所下降, 但下降幅度较小, 当氨氮浓度由 50 mg/L 增加到 150 mg/L 时, 平均输出电压和平均功率密度仅分别降低了 4.8% 和 9.0%, 说明硝化过程对 MFC 的产电过程的影响比较小。

在好氧生物阴极型 MFC 系统中, 氧气作为电子

受体,接收微生物从阳极传递过来的电子,同时自身也被还原生成水。当MFC的阴极中同时发生硝化反应时,硝化菌会与产电菌竞争溶解氧,这是造成平均输出电压和功率密度降低的主要原因。试验中曝气量较大,溶解氧浓度控制在3.5~5.0 mg/L,因此硝化过程未对产电过程产生明显影响,另外由于硝化过程和产电过程在同一区域实现,不仅能够充分利用曝气的溶解氧,节省曝气能源消耗,而且有效去除了污染物,节省了反应器的体积。

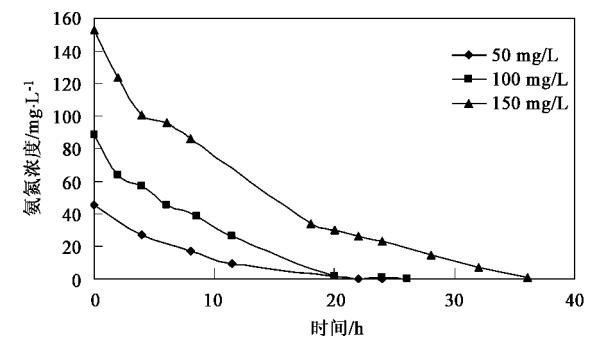


图4 MFC 阴极室中氨氮随时间的去除情况

Fig. 4 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ removal are presented as a function of time

表1 不同氨氮浓度下MFC的产电情况和硝化速率¹⁾

Table 1 Electricity generation and nitrification

rates at different $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ concentrations

项目	氨氮浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	50	100	150
平均输出电压/mV	788.3	794.8	750.8
平均功率密度/W·m ⁻³	34.4	35.2	31.3
硝化速率/ $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$	2.10	4.04	5.98

1) 平均输出电压、平均功率密度和硝化速率均为24 h内的平均值,对应的外阻均为60 Ω

2.3 硝化过程对维持稳定pH值的贡献

图5为有缓冲条件(KH_2PO_4 4.4 g/L, K_2HPO_4 3.4 g/L)、无缓冲条件无氨氮,以及无缓冲条件有氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 75 mg/L)3种模式下MFC系统中阳极、阴极pH值和阴极电势的变化情况。从图5中可以看出,在有缓冲的条件下,阳极和阴极的pH值非常稳定,阴极电势也最高,平均值达到了513 mV。在没有缓冲、阴极也未加入氨氮的条件下,阴极pH值在2 h内迅速从7.40升高到8.38,并且一直维持在较高的水平,24 h时pH值达到了8.98,与此同时,阴极电势一直维持在较低水平,平均值仅有255 mV,说明维持稳定的pH值对产电有重要的作用。

在没有缓冲,但阴极加入75 mg/L氨氮的条件下,结果如图5(c)所示。阳极pH值一直比较稳定,

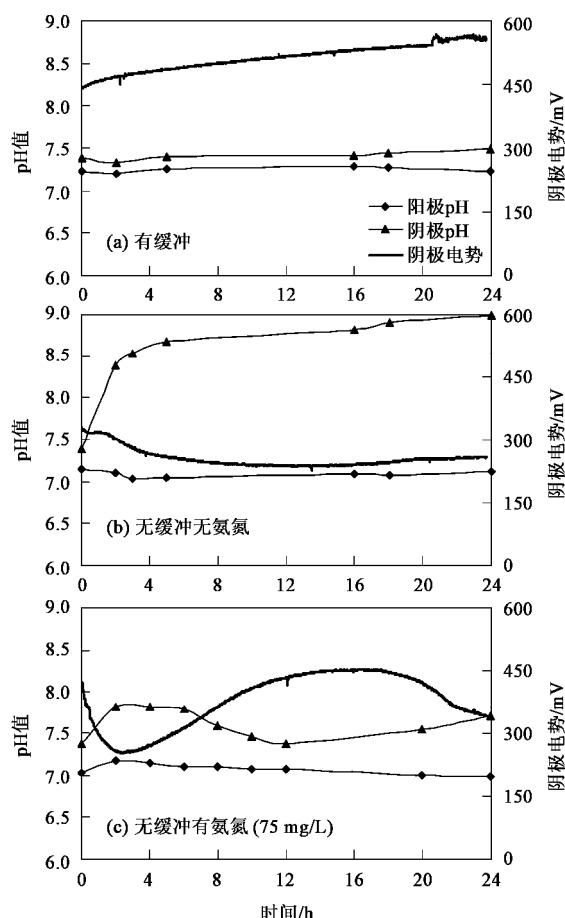


图5 有缓冲、无缓冲无氨氮、无缓冲有氨氮(75 mg/L)条件下阳极、阴极pH值和阴极电势的变化

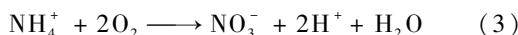
Fig. 5 Variation of pH value and cathodic potential at $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ buffer, no buffer solution, 75 mg/L $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in the cathode

而阴极pH值出现了先增加后降低又缓慢上升的趋势,在初始的2 h,阴极pH值从7.38上升到7.82,在稳定4 h后,pH值开始缓慢下降,12 h时pH值下降到最低值7.38,随后pH值又缓慢上升,24 h时pH值为7.71。与之对应,阴极电势在初始的2.4 h迅速下降,从412 mV降低至215 mV,而后缓慢上升并达到一个平台期,20 h以后阴极电势又开始下降。从图5中可以得到这样的规律,阴极电势与阴极的pH值密切相关,当pH值升高时,阴极电势下降,pH值降低至中性时(7.5左右),阴极电势增加。

2.4 氨氮降解与阴极电势变化的过程分析

造成阴极pH值和阴极电势出现上述变化的原因,与MFC阴极中的硝化作用密切相关。在传统的两室型MFC中,阳极室的微生物降解有机物的同时会产生等量的电子和质子,在电势作用的趋势下,电子从阳极室经过外电路流入阴极室,同时,为了维持

电路的闭合,保持阳极室和阴极室的电荷中性,质子会从阳极室经阳离子膜进入阴极室。然而由于阳离子膜的非 I 性,其他阳离子如钠离子、钾离子等,会代替质子扩散进入阴极,使得MFC的阳极室和阴极室出现pH值的偏移,阳极pH值降低,阴极pH值升高,最终的结果是微生物的产电能力下降,输出电压和阴极电势都下降^[16,17],阳极和阴极的pH波动是双室型MFC中普遍遇到的问题之一。当MFC的阴极室发生硝化反应时,由于硝化过程会产生额外的 H^+ ,根据硝化反应的化学反应式^[20]:



可以看出,硝化菌氧化1 mol的氨氮能产生2 mol的 H^+ ,这能够在一定程度上缓解生物阴极型MFC阴极室中pH值的升高,从而维持系统pH值的稳定。

图6为氨氮降解与阴极电势变化的关系。从中可见,阴极电势变化的四阶段与氨氮降解过程是一对应的。在氨氮刚加入MFC的最初2 h(阶段I),硝化菌的生长与代谢活性首先经历了一个复苏的过程,氨氮表观浓度的降低主要是通过吸附、在载体材料中的扩散等实现的,生物降解作用较弱,硝化过程提供的 H^+ 不足以弥补产电过程造成的阴极 H^+ 的消耗,因此pH值逐渐升高,阴极电势下降。在第2~10 h(阶段II),硝化菌活性明显增强,氨氮去除速率增加,氨氮被转化生成硝态氮和亚硝态氮,此阶段硝化过程产生的 H^+ 多于产电过程消耗的 H^+ ,因此pH值缓慢降低至中性水平,阴极电势也升高。在第10~20 h(阶段III),随着系统中氨氮浓度的降低,硝化速率开始回落,因此硝化作用产生的 H^+ 与产电过程消耗的 H^+ 相当,此时pH值波动不大,阴极电势也稳定在450 mV左右。在最后的4 h中(阶段IV),氨氮浓度已降低到0 mg/L,硝化作用消失,此时在产电的单独作用下,pH值又开始升高,阴极

电势下降。正是由于硝化作用的加入,维持了系统pH值的相对稳定,从而促进了产电能力的发挥,加入氨氮时的阴极电势平均值为379 mV,比未加入氨氮时的阴极电势平均值(255 mV)高出了124 mV。

3 硝化过程产生 H^+ 的理论计算

在无缓冲有氨氮的条件下,通过数据采集系统可以计算得到24 h内输出电压 U 的平均值为571.4 mV,用欧姆定律计算得到平均电流 $I = 571.4 / 60 = 9.52 \text{ mA}$,从而得到电量 $Q = I \times t = 822.7 \text{ C}$,因此通过外阻传递到阴极的电子数为 $822.7 / (1.6 \times 10^{-19}) = 5.14 \times 10^{21}$ 个,即 $8.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 电子。所以在理想状态下(阳离子膜只透过 H^+ 离子,而不能透过其他金属阳离子),应该有 $8.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 H^+ 离子从阳极经阳离子膜进入阴极,而在实际状态下,由于阳离子膜的非 I 透过性,必然导致透过膜进入阴极的 H^+ 离子数量 $< 8.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$,这就导致了MFC系统pH值的偏移(当无缓冲无氨氮的条件下,24 h内阴极pH值会从7.39升高到8.98)。

在无缓冲有氨氮的条件下,硝化作用产生的 H^+ 可以通过硝化反应方程式进行计算。通过图6可以看出,当一个运行周期开始时,实测的氨氮和硝态氮浓度分别为67 mg/L和6.5 mg/L,而一个周期结束时,氨氮浓度已经降低到0 mg/L,硝态氮浓度为58.3 mg/L,同时亚硝态氮浓度在初始时刻和运行周期结束时都低于检测限,这说明除了大部分氨氮发生了硝化反应转换为硝态氮以外,还有部分氨氮在曝气作用下挥发进入大气,或者转换为细胞物质。Kim等^[21]的研究证实了笔者的假设:在空气阴极型MFC中,阴极附近的pH值会升高, NH_4^+ 会以气体 NH_3 的形式挥发,从而导致系统中氨氮的损失,对于单室型MFC而言,5 d内氨氮的损失率为60%。在本研究中,阴极的宏观pH值基本维持在7.4~8.0之间,然而在产电的某些微观局部可能存在pH值增加的区域,加上较强的曝气作用,不可避免地出现氨氮损失的现象,但由于pH值基本为中性,实验中的氨氮损失率明显比文献报道中低,不足20%。

通过硝化反应方程式计算得到,24 h内总共有51.8 mg/L的氨氮转化为硝态氮,理论上能够产生 $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 H^+ ,阴极室体积为1.1 L(阴极净体积0.6 L,循环瓶体积0.5 L),因此产生的 H^+ 离子总量为 $8.14 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。在MFC的阴极中,硝化过程产生的 H^+ 离子($8.14 \times 10^{-3} \text{ mol}$)与产电过程消耗 H^+ 离子($8.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$)数量基本相当,说

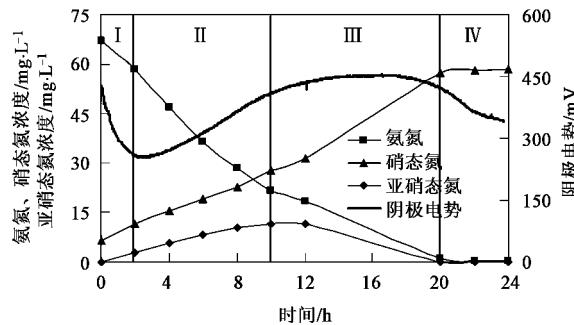


图6 氨氮降解与阴极电势变化的关系

Fig. 6 Variation of cathodic potential at the process of NH_4^+ -N removal

明当实际进水氨氮浓度为 67 mg/L 时, 硝化作用产生的 H⁺ 离子能够补偿阴极室由于产电所消耗的 H⁺ 离子, 避免了阴极 pH 值的升高。通过理论计算进一步验证了硝化过程是保持 MFC 阴极 pH 值稳定的根本原因, 证实了硝化过程对稳定系统 pH 值的贡献。

4 结论

(1) 通过在 MFC 的阴极接种硝化菌, 在 MFC 系统中同时实行产电和硝化, 硝化和产电过程在阴极中同时实现, 不仅有利于充分利用曝气的溶解氧, 而且能够有效地避免产电所造成的阴极 pH 值升高。稳定运行时, MFC 的最大电流和最大功率密度分别为 47 mA 和 45.5 W/m³, 硝化速率能达到 5.98 mg/(L·d)。

(2) 当氨氮浓度由 50 mg/L 增加到 150 mg/L 时, 平均输出电压和平均功率密度分别降低了 4.8% 和 9.0%, 这是由于硝化菌与产电菌竞争溶解氧的结果, 当溶解氧浓度基本控制在 3.5~5.0 mg/L 时, 硝化过程不会对产电过程产生明显影响。

(3) 无缓冲溶液的条件下, 加入氨氮时的阴极电势比未加入氨氮时的阴极电势高 124 mV, 且阴极电势变化的阶段与氨氮降解的过程是一一对应的。H⁺ 离子的理论计算证明, 硝化作用产生的 H⁺ 离子与产电过程消耗 H⁺ 离子数量相当, 证实了硝化作用中产生的 H⁺ 离子能够补偿阴极室由于产电造成的 H⁺ 离子的消耗, 维持系统 pH 值的稳定。

参考文献:

- [1] Logan B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation [J]. Water Sci Technol, 2005, **52** (1-2) : 31-37.
- [2] Fan Y Z, Hu H Q, Liu H. Enhanced coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration [J]. J Power Sources, 2007, **171** (2) : 348-354.
- [3] Liu H, Cheng S A, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39** : 658-662.
- [4] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells [J]. Nature Biotechnology, 2003, **21** : 1229-1232.
- [5] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, et al. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. Science, 2002, **18** (295) : 483-485.
- [6] Oh S E, Logan B E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies [J]. Water Res, 2005, **39** : 4673-4682.
- [7] Min B, Kim J, Oh S, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. Water Res, 2005, **39** : 4961-4968.
- [8] Zuo Y, Cheng S, Call D, et al. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41** (9) : 3347-3353.
- [9] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40** (1) : 364-369.
- [10] He Z, Angenent L T. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells [J]. Electroanalysis, 2006, **18** (19-20) : 2009-2015.
- [11] Rhoads A, Beyenal H, Lewandowski Z. Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomimetic manganese as a cathodic reactant [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39** (12) : 4666-4671.
- [12] Clauwaert P, Ha D V D, Boon N, et al. Open air biochathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41** (21) : 7564-7569.
- [13] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z G, et al. Sequential anode-cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells [J]. Water Res, 2008, **42** (6-7) : 1387-1396.
- [14] Clauwaert P, Rabaey K, Aelterman P, et al. Biological denitrification in microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41** (9) : 3354-3360.
- [15] Cao X, Huang X, Liang P, et al. A new method for water desalination using microbial desalination cells [J]. Environ Sci Technol, 2009, **43** : 7148-7152.
- [16] Rabaey K, Lissens G, Siciliano S D, et al. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency [J]. Biotechnol Lett, 2003, **25** (18) : 1531-1535.
- [17] Rozendal R A, Hamelers H V M, Buisman C J N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance [J]. Environ Sci Technol, 2007, **40** (17) : 5206-5211.
- [18] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38** (14) : 4040-4046.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] 张振家, 张虹. 环境工程学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [21] Kim J R, Zou 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.