

微生物电化学系统处理含氮废水研究进展

严 群, 刘 浩

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 作为全球性的水体污染物,近年来氮素的去除受到越来越多的重视。传统的脱氮工艺通常有不同程度的脱氮费用较高、容易产生二次污染、需要后续处理工艺等缺点。近年来,基于微生物电化学系统(BES)的脱氮过程因具有能耗低,剩余污泥产生量少,以及可同时脱氮脱盐等多种优势,正越来越被各界关注。作者从 BES 反应器结构、电极材料选型以及不同操作条件(pH、DO、碳源类型和 C/N)等三个方面进行阐述,并提出这一领域未来可能的研究方向。

关键词: 微生物电化学系统;废水;脱氮;影响因素

中图分类号: X 522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2014)05—0449—06

Recent Advances in Bioelectrochemical Systems (BES) Dependent Nitrogen Removal from Wastewater

YAN Qun, LIU Hao

(School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: As one of the main water pollutants, the nitrogen removal from wastewater has been increasingly considered. Generally, traditional nitrogen removal process would lead to the highly cost, secondary pollution and the successive treatments. In contrast, the newly arising bio-electrochemical system (BES) based wastewater denitrification was being widely concerned, due to its energy saving, less sludge production, capable of simultaneous denitrification & desalination. In this study, three possible aspects as the configuration of BES reactor, the selection of electrode material and the optimization of BES operating parameters were all summarized and then compared. To further push the pilot application of BES based nitrogen removal, there is still a lot to do, such as to better the electron transfer efficiency, and to cut down the reactor manufacturing and operating costs.

Keywords: bioelectrochemical systems, wastewater, nitrogen removal, influencing factors

作为一种非常有潜力的新能源技术,微生物燃料电池(Microbial Fuel Cells, MFC)能以微生物为催

化剂,利用其中的碳水化合物甚至废水中的有机物产生电能^[1]。在阴极微生物的帮助下,微生物电化学

收稿日期: 2013-09-16

基金项目: 科技部水体污染控制与治理科技重大项目(2011ZX07301-002);江苏省自然科学基金项目(BK2012558);江苏省高校科研成果产业化项目(JHB2011-29)。

作者简介: 严 群(1972—),男,江苏泰兴人,工学博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事环境微生物技术方面的研究。

E-mail: yanqun@jiangnan.edu.cn

系统(Bioelectrochemical systems, BES)则可将阳极产生的电能,在阴极实现污染物还原降解^[1]、产物合成,甚至各种不同形式的生物转化^[2]。

因其具有能耗低、操作方便、集成性好、处理效率高、污泥产率低等优点^[3-4],近年来运用 BES 去除污染物的研究和实践^[5],正受到越来越多的关注。目前, BES 在污染物降解领域的应用已逐渐涵盖重金属回收^[6-8]、硝酸盐还原^[9-13]以及卤代烃脱氯^[11,14]等。作者阐述 BES 与传统脱氮技术的不同,以及不同构型、电极材料以及不同影响因素等对 BES 脱氮效果的影响。

1 传统与 BES 脱氮技术概述

传统脱氮工艺可分为物理、化学以及生物三大类。

物理方法脱氮主要包括离子交换^[15]、反渗透^[16]和电渗析^[16]等。主要原理是通过外加的推动力,如压强差或电压等在膜的两边实现目标组分的分离。然而,利用交换膜脱氮存在膜成本高、能耗高、产生浓缩液造成二次污染等缺点。化学脱氮则是指在碱性或中性 pH 条件下,利用铁盐或铜锈(Green rusts, GRs)将水中的硝酸盐转化成氨^[17]。但利用化学方法同样存在脱氮费用较高、容易产生二次污染、需要后续处理工艺等缺点。传统生物脱氮工艺原理分为三个阶段,包括氨化、硝化和反硝化^[18]。其中氨化过程是大分子有机物在缺氧条件下被微生物逐步降解为 NH_3 的过程;硝化过程则是在好氧条件下,氨氮被自养好氧微生物降解为 NO_3^- ;反硝化过程是在厌氧条件下反硝化菌将 NO_3^- 降解为 N_2 的过程。虽然最新的厌氧氨氧化能够将 NH_4^+ 直接转化成 N_2 ^[19],但传统生物脱氮工艺依然存在启动慢、设备占地面积大、受温度影响较大、操作复杂等缺点。

BES 脱氮最初由 MFC 发展而来:反应器中阳极微生物氧化有机物产生电子和质子,生成的电子、质子分别经过外电路和质子交换膜传递至阴极,在阴极反硝化细菌的作用下,硝态氮经过一系列还原反应,最终被还原为 N_2 (见图 1)。有别于传统的生物脱氮工艺, BES 脱氮具有能耗低、操作简便和污泥产生量少等优点^[20],因而在土地和能源日益紧张、剩余污泥处理困难的情况下,具有更好的发展前景。

2004 年, Holmes 等首次发现 BES 中存在脱氮现象^[21]; 2007 年, Clauwaert 等利用 MFC 反应器成功

实现了阴极反硝化,其中 NO_3^- -N 去除速率为 $0.146 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,最大功率密度为 $8 \text{ W}/\text{m}^3$,进而使 BES 反硝化成为可能^[22]。

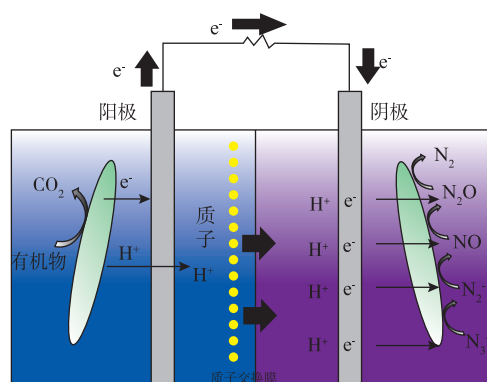


图 1 微生物电化学系统脱氮原理图

Fig. 1 Schematic diagram of nitrogen removal using bioelectrochemical systems (BES)

2 反应器构型对 BES 脱氮效果的影响

一般而言,反应器构型的设计决定反应器处理废水的效果以及操作过程的难易程度,也影响反应器的建造及运行成本,因此 BES 构型对反应器脱氮效率的重要性不言而喻。

2.1 单极室 BES

Yan 等采用了单极室的微生物燃料电池作为反应器来去除 NH_4^+ -N。该反应器阳极为碳刷,阴极为碳布。通过控制阴极附近的曝气量,使得 NH_4^+ 能在阴极附近被 O_2 氧化为氮氧化物,同时生成的氮氧化物在缺氧条件下发生还原反应,最终被还原成 N_2 。该反应器氨氮的去除率可达到 96.8%,在外电阻为 100Ω 时得到 $(900 \pm 25) \text{ mW}/\text{m}^2$ 的最大功率密度,电流密度为 $76 \text{ mA}/\text{m}^2$ ^[23]。

不同于双极室 BES,单极室 BES 阴阳两极间少了质子交换膜,因而可降低反应器的成本,但由于其中阴阳两极同属一个体系,阳极或阴极环境的改变都会影响另外一个极,进而影响对整个系统的处理效率。

2.2 双极室 BES

双极室 BES 是由阳极室和阴极室组成,中间由质子交换膜隔开,阳极主要发生氧化反应进行产电等,产生电子由外电路传递至阴极;阴极主要发生还原反应降解目标污染物。

Zhang 等开发出新型的浸没式双极室脱盐-反

硝化电池 (Submerged Microbial Desalination – Denitrification Cell, SMDDC), 电极材料均为碳布, 在进行同步脱盐脱氮的同时实现产电, 见图 2。阳极室中的有机物则被微生物氧化降解产生电子和质子, 其中的 NO_3^- 通过泵循环至阴极室, 在反硝化菌的作用下被还原成 N_2 。当反应器 HRT 为 12 h、外阻为 $10\ \Omega$ 时, 反应器的电流密度能达到 $3.4\ \text{A}/\text{m}^2$, 硝态氮的去除率达到 90.5% [10]。

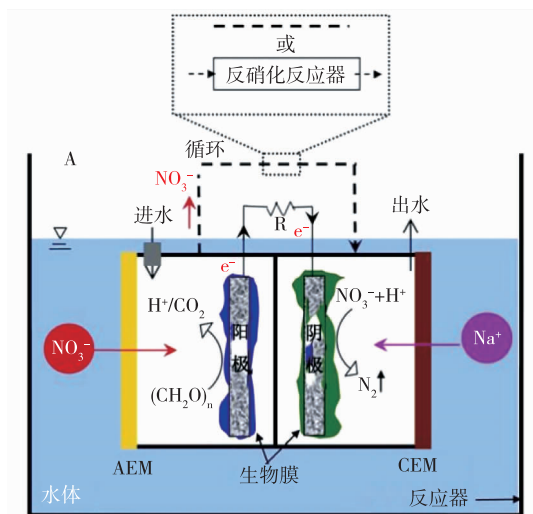


图 2 浸没式双极室脱盐-反硝化电池(SMDDC)示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the SMDDC

双极室 BES 通过质子交换膜能够使阴阳两极处在独立的环境中, 更利于反应器的运行, 但交换膜成本较高, 因此限制其规模化的应用。

2.3 多极室 BES

多极室 BES 是由多个阳极室和阴极室同时组成的, 相互之间通过质子交换膜隔开, 达到对污染物多级处理的目的。

Zhang 等设计了一种新型的管式双阴极 BES, 废水通过阳极底部进入反应器内进行氧化反应以去除其中 SCOD, 外阴极则利用氢氧化菌的硝化作用将其中 NH_4^+-N 氧化, 生成的 NO_3^--N 进入内阴极, 并通过内阴极中的反硝化菌将 NO_3^--N 还原成 N_2 逸出反应器, 出水通过内阴极排出反应器, 从而实现除碳脱氮。该反应器运行 150 d 后, 阳极中 COD 的去除率为 $98.8\% \pm 0.8\%$, 外阴极对 NH_4^+-N 的去除率可达到 96% , 而内阴极对 NO_3^--N 的去除率是 91.9% [24]。

相对于单极或双极室 BES, 多极室 BES 能够同时处理多种物质或者作为后续处理, 也能够跟其他

处理工艺结合去除污染物; 但过多利用交换膜使反应器的成本过高, 限制了实际工程的应用。

2.4 沉积型 BES

沉积型 BES 将阳极置于污泥中, 阴极则置于污泥上方, 通过外电路相连; 阳极利用污泥中的微生物氧化水中的有机物产生电子和质子, 阴极则以 O_2 等氧化剂作为电子受体发生还原反应。

Angelidaki 等利用采自丹麦 Bagsvaerd 湖底的沉积物构建了一种新型脱氮的沉积型 BES。利用阳极产生的质子将水体中的 NO_3^--N 或 NO_2^--N 还原为 N_2 排入空气中。该实验构建了两个反应器分别用来处理 NO_3^--N 和 NO_2^--N , 其最高功率密度分别为 $42, 36\ \text{mW}/\text{m}^2$, NO_3^--N 和 NO_2^--N 去除率分别为 $84.7\% \pm 0.1\%$ 和 $81.8\% \pm 0.1\%$, 而总氮的去除率分别为 62% 和 77% , 相比较于开路情况下, 氮去除效率提高了 4 倍 [25]。

相较于其他构型, 沉积型反应器受周围环境影响较大, 其脱氮效率不稳定, 未来沉积型 BES 应用于现实湖泊中还需要进一步研究整个氧化和反硝化的过程。

3 电极材料及种类对 BES 脱氮效果的影响

电极可材料可直接影响 BES 中电子从阳极迁移到阴极的速率, 同时使用寿命长、对微生物无负面影响, 因此 BES 电极材料应该同时具备高导电率、耐腐蚀、高比表面积等特性。适合做电极材料的一般为各种碳材料、石墨材料以及耐腐蚀的金属等。

表 1 比较了 BES 应用不同电极材料处理含氮废水的脱氮效率。

碳纸、碳布、泡沫碳、碳毡、石墨棒、石墨毡、石墨颗粒等是 MFC 中最常见的几种电极材料; 活性炭颗粒比表面积大, 能为微生物提供更多的附着面积, 能更好地附着微生物, 增加了污染物质与微生物的接触面积, 因此常作为阴极材料去除目标污染物。由于活性炭颗粒容易造成反应器堵塞 [26], Logan 等将碳纤维作为电极材料, 能很好地避免反应器堵塞 [27]。

金属 (如 Pt、Fe、Cu、Ti 等) 其导电率高, 能很大程度提高 BES 的产电性能和电子传递速率, 因而常用于阳极, 但其价格过高或易被腐蚀, 不太适合应用于实际反应器中。Sugiura 等分别采用 Fe、Cu 和

表 1 不同构型和电极材料对 BES 脱氮效果的影响

Table 1 Effects of different configurations and electrode materials on BES based denitrification

废水类型	反应器类型	极室容积/L	阳极		阴极		硝态氮质量浓度/(mg/L)	氮去除率/%	参考文献
			阳极材料	电极面/cm ²	阴极材料	电极面积/cm ²			
合成废水	单极室 MFC	28 mL	碳刷	NA	Pt-碳布	4.91	NH ₄ ⁺ -N=100	96.8	[23]
合成废水	单极室 BES	0.45	石墨	NA	石墨	NA	30	1.00±0.10 g N m ⁻³ h ⁻¹	[9]
合成废水	浸没式双极室脱盐-反硝化电池 (SMDDC)	9 mL	碳布	9	碳布	9	20	90.5	[10]
合成废水	双极室 MFC	14×12×2	石墨棒	18.85	石墨棒	18.85	50	87	[11]
合成废水	双极室 MFC	0.25	碳布	36.6	碳布	36.6	49	48.98	[12]
合成废水	多极室 MFC	阳极 2.1; 阴极 3.3	碳布	565	碳布	565	NH ₄ ⁺ -N=30	>99	[13]
合成废水	管式双阴极 MFC	阳极 0.25; 外阴极 2.0	碳布	200	碳布和碳刷	外阴极 300	NH ₄ ⁺ -N=50	96	[24]
富营养化湖泊水	沉积型 MFC	0.25	碳布	9	碳布	9	10	84.7±0.1	[25]

Ti 作为阴极材料去除硝态氮,结果显示硝态氮的去除率为 Fe>Cu>Ti, 其中 Fe 为阴极材料的去除率为 87%。最终阴极液中 Fe、Cu 和 Ti 的质量浓度分别为 0.15、0.12、0.09 mg/L,可见 Fe 等金属作为阴极材料时会被离子腐蚀,对微生物有一定的影响^[28]。而 Yan 等研究中,利用 Pt 作为阴阳极的催化剂,NH₄⁺-N 去除率可达到 96.8%,同时能得到(900±25) mW/m² 的最大功率密度^[23]。

石墨等碳材料价格便宜来源广泛,但其导电率较差,限制了其在实际反应器的利用。相比于活性炭的高比表面积,石墨棒作为阴极材料,氮的去除率则只有 87%^[21]。同时,由于石墨较脆,在大型反应器中,以石墨作为电极容易造成反应器电极的断裂,影响反应器的正常运行,增加后期维修成本^[5]。

4 操作条件对 BES 脱氮效果的影响

微生物电化学系统(BES)的脱氮效果除了受到反应器构型,电极材料等自身因素影响外,还会受到操作条件如 pH、溶解氧(DO)、碳源类型、碳氮比(C/N)等外部因素的影响,因此,合适的操作条件对于 BES 脱氮性能的影响至关重要。

4.1 pH

BES 系统中,阳极区氧化有机物产生质子,而阴极区则通过反硝化反应消耗质子产生一定的碱度,因此控制一定的 pH 对于维持阳/阴极区的碱度

尤为重要,如果不能及时地中和产生的质子,就会降低生物膜活性甚至阻碍整个反硝化过程的进行。

研究表明,当 BES 中 pH<5.5 时,整个反应器会发生酸化现象;而当 BES 中 pH>8.5 时,整个反应器则会发生碱化现象。由此可见,随着阳微生物氧化有机物不断产生质子,BES 的电流将不断下降,并同时阻碍了电子的传递,进而导致电解液逐渐酸化并最终抑制生物膜的活性;而反硝化产生的碱度不断积累同样会抑制生物膜活性。利用反硝化产生碱度、有机物氧化消耗碱度这一特性,还可通过控制 BES 外加电势,使生物膜能够交替进行反硝化和有机物氧化,从而实现 BES 碱度的互相利用^[11],并为同步脱碳脱氮提供了新的思路。

4.2 溶解氧(DO)

作为常见的电子受体,溶解氧在水体中的浓度高低直接影响反硝化菌的正常代谢,也决定了反硝化工艺的效果高低。

Zhang 等研究沉积型 MFC 实验中,当 DO 由 0 mg/L 提高至 3.2 mg/L 时,反应器的功率密度由最初的(41.3±0.7) mW/m² 降到(24.8±0.7) mW/m²,而随着 DO 质量浓度的继续升高,功率密度开始变大,在 DO 为 7.8 mg/L 时,最大功率密度为(55.5±1.0) mW/m²。当 DO 低于 1.1 mg/L 时,DO 质量浓度对 NO₂⁻-N 去除基本没有影响,但当 DO 为 7.8 mg/L 时,NO₃⁻-N 的去除率明显下降,仅仅为 7.8%,该结果说明高 DO

质量浓度会抑制阴极反硝化反应的进行。此外,借助 PCR-DGGE 等分子生物学技术,还可检测 BES 阴极中黄杆菌和变形菌等兼性厌氧菌的丰度及变化,进而深入解析 DO 质量浓度影响 BES 脱氮效率的分子机制^[25]。

4.3 碳源类型

生物脱氮过程一般是由自养反硝化菌和异养反硝化菌共同完成的,而不同的微生物利用不同碳源的能力有差异,这也导致添加不同碳源对脱氮效果会产生影响。

Feng 等利用双极室 BES 以 NaHCO_3 、甲醇、葡萄糖和淀粉作为碳源研究不同碳源对 BES 脱氮效果的影响。结果显示,当碳源为 NaHCO_3 时, NO_2^- -N 出水质量浓度可达到 (3.68 ± 0.48) mg/L,而以甲醇、葡萄糖和淀粉为碳源时, NO_2^- -N 的出水质量浓度则分别为 (1.65 ± 0.66) 、 (1.27 ± 0.27) 、 (3.38 ± 0.40) mg/L。由此可见,当碳源为无机物时 NO_2^- -N 积累量达到最高,硝态氮去除速率仅有 (0.44 ± 0.08) g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),而利用甲醇、葡萄糖和淀粉作为碳源时硝态氮去除速率区别并不大,最高可达在 1.00 g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)左右。这表明,基于碳源类型的异养反硝化作用在脱氮过程中占主要部分^[9]。

4.4 碳氮比(C/N)

在 BES 中,由于电化学体系的存在,阴极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,能一定程度地取代降解含碳有机物产生的电子。

Huang 等以淀粉作为碳源,研究不同 C/N(2、2.7 和 3.5)情况下 BES 反硝化脱氮的效果。最初碳源为 NaHCO_3 时, NO_3^- -N 与总氮的去除速率分别仅有 (0.513 ± 0.088) 、 (0.379 ± 0.077) g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$);当碳源为淀粉时,随着 C/N 从 2.0 提高到 3.5, NO_3^- -N 与总氮的去除速率也分别由 (0.69 ± 0.02) 、 (0.52 ± 0.08) g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)提高到 (1.09 ± 0.16) 、 (0.97 ± 0.06) g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),相比于无机碳源,脱氮效果明显提升。此外,增加淀粉等碳源底物浓度会使得 BES 阴极中溶解性微生物产物(SMP)的浓度不断提高,而过高的 SMP 会降低电子的产生速率,进而降低阴极脱氮效果^[29]。

5 展望

传统的脱氮工艺处理过程中会产生有毒的副产物,容易造成二次污染,产生的剩余污泥需要后续处理,成本较高。微生物电化学系统(BES)则具有能耗更低,剩余污泥产生量少,以及在产电的同时可以进行脱氮脱盐等多种优势。相较于传工艺,BES 需要的 C/N 更低,一般不需要外加大量碳源;BES 的脱氮效果更佳等独特优势。

同时,BES 脱氮技术尚处在起步阶段,今后的研究中可从进一步阐明脱氮过程中电子传递机理并强化电子传递效率(如将产氢细菌与反硝化细菌混合培养)、优化反应器结构、以及选用更高性价比电极材料等方面着手,以最终推动 BES 脱氮的工程化应用。

参考文献:

- [1] Sun F, Liu H, Liang B, et al. Reductive degradation of chloramphenicol using bioelectrochemical system (BES): a comparative study of abiotic cathode and biocathode[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 143: 699–702.
- [2] Rabaey K, Rozendal R A. Microbial electrosynthesis – revisiting the electrical route for microbial production [J]. *Nat Rev Microbiol*, 2010, 8(10): 706–716.
- [3] 郭伟, 王艺菲, 银晓靖, 等. 微生物燃料电池在废水处理中的应用研究进展[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2012, 40(1): 93–96.
GUO Wei, WANG Yifei, YIN Xiaojing, et al. Research progress in microbial fuel cell for wastewater treatment [J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition*, 2012, 40(1): 93–96. (in Chinese)
- [4] 覃彪, 支银芳, 周华, 等. 微生物燃料电池在脱氮方面的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(1): 111–114.
TAN Biao, ZHI Yinfang, ZHOU Hua, et al. Research progress in microbial fuel cell for nitrogen removal in WWTP [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(1): 111–114. (in Chinese)
- [5] Ghafari S, Hasan M, Aroua M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—a review [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(10): 3965–3974.
- [6] Tandukar M, Huber S J, Onodera T, et al. Biological Chromium (VI) Reduction in the Cathode of a Microbial Fuel Cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8159–8165.

- [7] Qin B, Luo H, Liu G, et al. Nickel ion removal from wastewater using the microbial electrolysis cell [J]. **Bioresour Technol**, 2012, 121: 458–461.
- [8] Baek K, Kasem N, Ciblak A, et al. Electrochemical removal of selenate from aqueous solutions [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2013, 215–216: 678–684.
- [9] Feng H, Huang B, Zou Y, et al. The effect of carbon sources on nitrogen removal performance in bioelectrochemical systems [J]. **Bioresour Technol**, 2013, 128: 565–570.
- [10] Zhang Y, Angelidaki I. A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC) [J]. **Water Res**, 2013, 47(5): 1827–1836.
- [11] Cheng K Y, Ginige M P, Kaksonen A H. Ano–cathodophilic biofilm catalyzes both anodic carbon oxidation and cathodic denitrification [J]. **Environ Sci Technol**, 2012, 46(18): 10372–10378.
- [12] Fang C, 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]. **Appl Biochem Biotechnol**, 2011, 164(4): 464–474.
- [13] Yu C P, Liang Z, Das A, et al. Nitrogen removal from wastewater using membrane aerated microbial fuel cell techniques [J]. **Water Res**, 2011, 45(3): 1157–1164.
- [14] Liang B, Cheng H Y, Kong D Y, et al. Accelerated reduction of chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by biocathode [J]. **Environ Sci Technol**, 2013, 47(10): 5353–5361.
- [15] Lee S, Maken S, Jang J H, et al. Development of physicochemical nitrogen removal process for high strength industrial wastewater [J]. **Water Res**, 2006, 40(5): 975–980.
- [16] Samatya S, Kabay N, Yüksel U, et al. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins [J]. **Reactive and Functional Polymers**, 2006, 66(11): 1206–1214.
- [17] Choi J, Batchelor B. Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper [J]. **Chemosphere**, 2008, 70(6): 1108–1116.
- [18] 王社平, 彭党聪, 朱海荣, 等. 城市污水分段进水 A/O 脱氮工艺试验研究 [J]. **环境科学研究**, 2006, 19(3): 75–80.
WANG Shaping, PENG Dangcong, ZHU Hairong, et al. A pilot study on step–feed BNR for municipal wastewater treatment [J]. **Research of Environmental Sciences**, 2006, 19(3): 75–80. (in Chinese)
- [19] 路青, 华兆哲, 李秀芬, 等. MBR 中厌氧氨氧化运行特性及微生物生态结构 [J]. **食品与生物技术学报**, 2010, 29(4): 581–587.
LU Qing, HUA Zhaozhe, LI Xiufen, et al. Operation characteristics and microbial community distribution of anammox in a membrane bioreactor [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(4): 581–587. (in Chinese)
- [20] Ayoub K, van Hullebusch E D, Cassir M, et al. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review [J]. **J Hazard Mater**, 2010, 178(1–3): 10–28.
- [21] Holmes D E, Bond D R, O’Neil R A, et al. Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments [J]. **Microb Ecol**, 2004, 48(2): 178–190.
- [22] Clauwaert P, Rabaey K, Aelterman P, et al. Biological denitrification in microbial fuel cells [J]. **Environ Sci Technol**, 2007, 41: 3354–3360.
- [23] Yan H, Saito T, Regan J M. Nitrogen removal in a single–chamber microbial fuel cell with nitrifying biofilm enriched at the air cathode [J]. **Water Res**, 2012, 46(7): 2215–2224.
- [24] Zhang F, He Z. Integrated organic and nitrogen removal with electricity generation in a tubular dual–cathode microbial fuel cell [J]. **Process Biochemistry**, 2012, 47(12): 2146–2151.
- [25] Zhang Y, Angelidaki I. Bioelectrode–based approach for enhancing nitrate and nitrite removal and electricity generation from eutrophic lakes [J]. **Water Res**, 2012, 46(19): 6445–6453.
- [26] 王爱杰, 任南琪, 陶虎春, 等. 生物电化学系统: 从胞外电子传递到生物技术应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 140.
- [27] Logan B, Cheng S, Watson V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air–cathode microbial fuel cells [J]. **Environ Sci Technol**, 2007, 41: 3341–3346.
- [28] Li M, Feng C, Zhang Z, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂–Pt anode and different cathodes [J]. **Electrochimica Acta**, 2009, 54(20): 4600–4606.
- [29] Huang B, Feng H, Wang M, et al. The effect of C/N ratio on nitrogen removal in a bioelectrochemical system [J]. **Bioresour Technol**, 2013, 132: 91–98.