



Environmental Engineering

第 14卷第 4期 2020年 4月 Vol. 14, No.4 Apr. 2020

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

interim (010) 62941074

2 文章栏目:水污染防治 DOI 10.12030/j.cjee.201906112

中图分类号 X703 文献标识码

刘畅, 周小康, 徐霞, 等. 单室无膜微生物电解池对厕所废水的脱氮处理[J]. 环境工程学报, 2020. 14(4): 963-969. LIU Chang, ZHOU Xiaokang, XU Xia, et al. Denitrification treatment of single-chamber membrane-free microbial electrolysis cell for toilet wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 963-969.

单室无膜微生物电解池对厕所废水的脱氮处理

刘畅¹,周小康²,徐霞²,董良飞^{1,*}

1.常州大学环境与安全工程学院,常州 213164
2. 宜兴艾科森生态环卫设备有限公司,宜兴 214205

第一作者: 刘畅 (1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水处理及污水资源化。E-mail: 240458516@qq.com *通信作者: 董良飞 (1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水处理及污水资源化。E-mail: dlf@cczu.edu.cn

摘要 微生物电解池 (MEC) 能有效应用于污水处理。以尿液为主的厕所废水具有 C/N 低、含氮量高的特点, 采用单室无膜 MEC 以间歇进水方式处理宜兴某景区厕所废水,研究了不同溶解氧、外加电压下的脱氮效果。 实验结果表明,在控制较低溶解氧 (DO<1 mg·L⁻¹) 条件下,外加电压为 0.8 V 时的脱氮效果最好,氨氮去除率为 99.56%,总氮去除率为 70.51%, NO₂-N 最大累积量为 46.94 mg·L⁻¹,浊度去除率为 96.76%。菌群高通量分析结果 显示,MEC 电解池阳极优势菌群为 *Thauera、Phycisphaera*和 *Nitrospiral*等,其相对丰度分别为 28.7%、20.8%、 16.2%,其中 *Thauera* 是一种电活性菌群具有较高电化学活性的微生物;阴极优势菌群为 *Nitrosomonas*和 *Thermomonas*等,其相对丰度分别为 18.6% 和 28.4%。单室无膜 MEC 脱氮工艺研究可为厕所废水处理提供技术 参考。

关键词 厕所废水; 单室无膜微生物电解池; 外加电压; 脱氮

水、能源和营养物质(氮、磷)是影响人类社会生存和发展的重要资源。低能耗、高效率地实现污水中氮磷元素的去除是全球水处理领域面临的突出难题。在日常生活中,人类新陈代谢产生的大部分物质会通过尿液排放出来,尤其是尿液中N元素的含量可以高达10000 mg·L^{-1[1-2]}。尿液贡献了城镇生活污水中约80%的氮,但其自身体积却仅占污水总体积的不足1%^[3]。N元素在工业及农业上非常有用,但其排放到水体中却会产生污染。因此,在厕所废水排放前,降低其含氮量,减少其对环境的危害是非常必要的。目前,活性污泥工艺是厕所废水处理中使用较为广泛的一种方法,但其水力停留时间较长、处理效率也较低。

微生物电解池技术 (microbial electrolysis cell, MEC) 是在外加电压下,电活性微生物参与的阳极氧化耦合阴极还原的过程。采用 MEC 处理低 C/N 或高氨氮废水,通常是在阳极利用有机物或氨氮作为电子供体,在阴极以硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体实现脱氮的过程。该技术是通过外加电势差实现废水中化学能的转化,在阴极实现无需外加碳源、偶联阳极氧化的自养脱氮新工艺^[4-8]。现有 MEC 脱氮处理的相关研究,多数采用低 C/N 模拟废水或配制的高含氮废水 (氨氮或硝态氮),尚未见实际厕所废水 (以尿液为主)MEC 处理工艺的相关研究。

收稿日期: 2019-06-25;录用日期: 2019-10-08 基金项目:比尔盖茨厕所创新 RTTC-China 项目

本研究以合成钛棒为导体,碳毡作为阳极和阴极的微生物附着填料,通过构建三维单室无膜 MEC反应装置,探讨了在4种不同外加微电压下单室无膜 MEC装置针对尿液废水的处理效果,并 对其最佳反应条件和微生物菌群进行了优化和分析评价,旨在为以尿液为主的厕所废水低能耗处 理提供参考。

1 材料与方法

1.1 钛棒和碳毡

与常规不锈钢材料相比,合成钛棒是一种具有良好的导电性、耐腐蚀耐氧化的新型金属材料,因其具有良好的导电性,已被广泛应用于工业生产和实际生活当中^[9-11]。碳毡因其具有良好的吸附性和经济性,被用作微生物电解池的阳极和阴极材料^[12]。碳毡在使用前须先用1 mol·L⁻¹的HCl 浸泡 24 h,以去除电极表面的杂质,然后用去离子水进行冲洗至中性,最后再用超声波清洗仪清洗 30 min 后,常温晾晒干燥使用。

1.2 实验装置

MEC实验装置结构示意图如图 1 所示。 装置采用透明有机玻璃制作,长为 18 cm,宽 为 5 cm,高为 14 cm,并在顶端设置一个单向 排气孔。单室无膜 MEC 装置有效容积为 960 mL, 在阴阳电极之间加入直流电源提供外加微电 压,并记录实时电流。装置中硝化生物膜和反 硝化生物膜分别用于构建单室电解池的生物阳 极和阴极,电极两端分别连接直流电源器的正 负极,其余各部分通过钛丝相互连接,外电路 中串联一个 10 Ω 的小电阻。电解池中添加玻 璃珠和碳柱颗粒混合填料,以形成三维电解 池,玻璃珠和碳柱颗粒体积比为 4:1。



1.3 分析测试方法

COD采用重铬酸钾法测定,NH₄-N采用纳氏试剂光度法测定,NO₂-N采用1-萘基-乙二胺光度 法测定,NO₃-N采用紫外分光光度法测定,TN采用碱性过硫酸钾紫外分光光度法测定,pH采用 pH 计测定,浊度采用浊度仪测定,微生物菌群采用16S DNA 测序法测定。

2 结果与讨论

2.1 MEC 装置的启动及运行

在初始驯化阶段,采用人工配制尿液,以8 cm×15 cm碳毡为载体,分别进行硝化生物膜和反 硝化生物膜的培养。培养液成分为0.3 g·L⁻¹ KH₂PO₄、1.0 g·L⁻¹ NaHPO₄·12H₂O、0.5 g·L⁻¹ NaCl、2.0 g·L⁻¹ NaCO₃、0.1 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、0.01 g·L⁻¹ CaCl₂。硝化生物膜池额外添加浓度为0.5~1.5 g·L⁻¹ 的 NH₄Cl,反硝化生物膜池额外添加浓度为0.8 g·L⁻¹ 的 KNO₃和0.9 g·L⁻¹ 的乙酸盐,这种模拟尿液浓 度类似实际尿液稀释 10 倍^[13-14]。在初始启动阶段,硝化及反硝化生物膜池每间隔24h取样,连续 观察NH^{*}₄-N 和NO₂-N 浓度变化情况,当NH^{*}₄-N 转化率达到50%左右,置换90%溶液,开始下一周 期运行,重复多次,直到转化率稳定。检测进出水 TN、NH^{*}₄-N 以及出水NO^{*}₂-N 和NO^{*}₃-N,当NH^{*}₄-N 至NO^{*}₂-N 转化率稳定在50%以上,则认为硝化生物膜驯化成熟。反硝化生物膜在初始培养液中曝 氩气 15 min^[15],去除培养基中的溶解氧,形成厌氧环境。驯化40 d 后,阳极和阴极碳毡表面清晰 可见分别附着了一层硝化膜和反硝化膜,手感滑腻。驯化成熟的阳极硝化膜与阴极反硝化膜,分别连接正、负极后,开始间歇进水实验。在MEC装置启动时,取宜兴某景区厕所废水 960 mL,加入到自制的单室无膜 MEC装置内,顶空体积为 100 mL。实验用厕所废水水质浓度如下: NH4-N 为 100~140 mg·L⁻¹、NO₂-N 为 5~10 mg·L⁻¹、NO₃-N 为 1~5 mg·L⁻¹、TN 为 120~180 mg·L⁻¹、pH 为 6~8、浊度为 30~40 NTU。采用不同电压,分 3 个周期连续运行,即分别在 0.4、0.6、0.8、1.0 V 恒定电压下,连续运行 3 个周期,研究了在不同外加电压下NH4-N、NO₂-N、NO₃-N 和 TN 的变化情况。

2.2 DO对 MEC 处理效果的影响

短程硝化反硝化生物脱氮工艺区别于传统硝化反硝化之处在于,NH₄-N生成NO₂-N后,经过 一系列反应直接生成N₂^[16-18]。与传统硝化反硝化技术相比,短程硝化反硝化因减少生成NO₃-N这一 过程,降低了DO需求,增加了氮的脱除效率。高溶解氧有利于阳极氮的氨氧化,较低的DO有利 于实现阴极反硝化,POCHANA等^[19]认为,DO超过0.8 mg·L⁻¹,就会对反硝化产生干扰。所以如 何控制阴极和阳极之间 DO 的互相影响,寻找最佳溶解氧浓度非常关键。此外,根据微氧环境下 废水处理原理,当废水处于微氧环境条件下,存在内源硝化反硝化等氮的多途径转化,可有效减 少脱氮过程中对碳源的需求^[20]。为在硝化阶段控制NH⁴-N 能够更有效地氧化为NO₂-N,本研究采用 了间歇曝气的方法,使用转子流量计调节曝气量为40 mL·min⁻¹,控制 DO 在 0.4~0.7 mg·L⁻¹ 的较低浓度。

2.3 外加电压对脱氮处理效果的影响

在单室无膜 MEC 装置稳定运行阶段,分别施加不同外加电压,对微生物进行电极诱导和驯化,采用间歇进水方式,每5d为一个周期,每周期末,置换反应器(容积为2L)中90%的水,即

补充 1.8 L 原水,进行下一个周期的运行,连续运行 3 个周期。

在恒定外加电压为 0.4 V 条件下, MEC 对厕所废水的处理效果如图 2 所示。由图 2 可 知,在经单室无膜 MEC 装置处理后, NH⁴-N 和 TN 分别从 116 mg·L⁻¹和 125.05 mg·L⁻¹降至 33.11 mg·L⁻¹和62.01 mg·L⁻¹,去除率分别为70.33% 和 50.41%。NH⁴-N 的去除速率在前半程较快, 在后半程明显降低。这是由于在初始实验阶 段,装置刚施加电压,产电微生物需要一定时 间适应并繁殖,此时阳极生物膜上常规硝化细 菌仍占多数,产电细菌较少,主要反应仍为常





规硝化反应;随着反应时间的延长,产电细菌和自养硝化细菌不断繁殖,而异养硝化细菌会相应 减少,NH₄-N的去除速率逐渐降低。随着实验的进行,NH₄-N总去除率不断增加,这说明微生物 菌群的丰度和数量逐渐丰富。NO₂-N浓度呈现先升高后降低的趋势,而NO₃-N没有明显增加,这 说明在恒定微电压并控制 DO浓度条件下,装置中发生了短程硝化反硝化反应。

在恒定外加电压为 0.6 V 条件下, MEC 对厕所废水的处理效果如 3 所示。由图 3 可知, 经单室 无膜 MEC 装置处理后, NH⁴₄-N 和 TN 分别从 111.6 mg·L⁻¹ 和 120.03 mg·L⁻¹降至 15.77 mg·L⁻¹ 和 56.03 mg L⁻¹, 去除率分别为 85.87% 和 54.83%。较之 0.4 V 恒定电压下NH⁴₄-N 和 TN 去除率有小幅提 升,说明在一定范围内随着电压升高,单室无膜 MEC 装置的脱氮效果逐渐增强。相比后半程NH⁴₄-N 的去除速率,前半程NH⁴₄-N 去除速率较低。这说明:在前半程,以NH⁴₄-N 向NO⁻₂-N 的转化为主导, 且由于控制了 DO 浓度,反应速率受到抑制;在后半程,由于装置中NO⁻₂-N 有了一定的积累,反应 逐渐以NH₄⁺-N偶联NO₂⁻N生成氮气为主导,所以TN去除速率有了明显提升。

在恒定电压为 0.8 V 条件下, MEC 对厕所 废水的处理效果如图4所示。由图4可知,经 单室无膜 MEC 装置处理后, NH[‡]-N 和 TN 分别 从103.06 mg·L⁻¹ 和112.02 mg·L⁻¹ 降至 0.45 mg·L⁻¹ 和 33.04 mg·L⁻¹,其去除率分别为 99.56% 和 70.51%。NO₂-N 最大累积量为 46.94 mg·L⁻¹,低 于初始NH⁺-N含量的50%。这说明在初始阶 段,就有NH⁴-N和NO⁵-N偶联生成N,溢出。由图4 可知,在第3周期后半程,NH₄⁺-N和NO₇⁻-N的 去除速率几乎相等,说明在0.8V恒定电压下, 单室无膜 MEC 装置达到了预期的短程硝化反 硝化反应, NH¹-N 和NO⁵-N 达到同步去除的效 果,这与占国强^[4]的研究结论相似。此时,发 生的主要反应是在严格控制 DO条件下,一部 分NH₄-N首先氧化为NO₂-N,然后NO₂-N和剩 余NH^t-N 通过外加微电压作用偶联生成 N,溢出。

在恒定电压为1.0V条件下, MEC 对厕所 废水的处理效果如图5所示。由图5可知,经 单室无膜 MEC 装置处理后, NH[‡]-N和 TN 分别 从 111.6 mg·L⁻¹ 和 123.02 mg·L⁻¹ 降至 0.32 mg·L⁻¹ 和 50.04 mg·L⁻¹,其去除率分别为 99.71% 和 59.32%。NO⁻₇-N 累积量为 41.36 mg·L⁻¹, 较 0.8 V 下有所下降, 而NO₃-N 的累积量明显升高, 并 且 TN 的去除效果较 0.8 V 下也有所下降。这应 该与外加电压有关,过高的外加电压导致电化 学反应产生H₂和O₂,产生的O₂会使一部分 NO₅-N氧化为NO₅-N,而过多的H,会导致反硝 化过程中出现"氢抑制"现象,进而出现出水 TN 偏高的现象。这也与 ZHAN 等^[5] 报道的结 果相吻合,故为避免电解水的影响并保证短程 硝化反硝化的顺利进行,确定 MEC 装置的外 加电压不宜超过0.8V。

2.4 0.8 V 恒定电压下厕所废水浊度去除效果

单室无膜 MEC 装置还对厕所废水浊度具



Fig. 3 Treatment effect of toilet wastewater at the voltage of 0.6 V



the voltage of 1.0 V

有一定的去除效果。由图 6 可知,原水浊度为 34.9 NTU,经处理后,出水浊度下降至 1.12 NTU, 其去除率可达 96.79%。这主要归因于以下 3 点:其一,碳毡及其表面生物膜具有一定的吸附能 力,它对水中部分悬浮物的吸附导致水体浊度降低;其二,在通电状态下,废水中胶体之间的静 电斥力被消除,能够相互凝聚成大颗粒而沉淀下来;其三,尿液中偶氮型色素与阴极之间的电子 转移引起了偶氮双键的断裂也可致使浊度降低。

2.5 菌群功能分析

MEC 阳极和阴极生物膜的高通量测序结 果如图7所示。从阳阴极生物膜外观上可以看 出,阳极生物膜厚度比阴极厚。由图7可知, MEC 阳极优势菌群为 Thauera、Phycisphaera 以 及 Nitrospiral 等, 其丰度分别为 28.7%、 20.8%、 16.2%, 菌群多样性比较丰富, 相对丰度较为 均匀。Thauera 是一种具有较高电化学活性的 微生物菌属^[21]; Nitrospiral属于亚硝化单胞菌 属,其在生物燃料电池中可以促进氨氮厌氧氧 化产电^[22]。MEC 阴极优势菌群为 Nitrosomonas 和 Thermomonas, 其丰度分别为 18.6% 和 28.4%。 有研究^[23]表明, Thermomonas 在自养反硝化反 应中起到关键作用, 在利用无机碳源进行自养 反硝化方面具有更强的竞争力。Nitrosomonas 菌属是一类能够参与阴极金属还原的菌群,在 生物阴极还原方面起到重要作用^[24]。

3 结论

 1)通过构建单室无膜微生物电解池,在间 歇曝气条件下处理宜兴某景区尿液废水,并以 外加微电压的方式,扩大阳极和阴极间的电势
差,可以促进NH⁴₄-N 自身的化学能转化,将其 用于阴极的自养反硝化,可以实现脱氮目的。

2) 控制合适 DO 浓度对 MEC 的稳定运行 至关重要 木研究通过间歇曝气的方法可实现在很



图 6 MEC 对厕所废水浊度去除效果







至关重要,本研究通过间歇曝气的方法可实现在微电压条件下的脱氮。

3) 随着 MEC 外加电压的逐渐增加, NH⁴-N 的去除率由 70.33% 升高至 99.71%, TN 的去除率由 50.41% 升高至 70.51%。这说明在一定范围内,外加微电压能够有效促进反应的进行。

4) 16S rDNA 分子生物学分析结果表明,在该体系中, Nitrosomonas 菌属对厕所废水脱氮起到 了主导作用。

参 考 文 献

- GAO Y F, SUN D Y, WANG H, et al. Urine-powered synergy of nutrient recovery and urine purification in a microbial electrochemical system[J]. Water Research & Technology, 2018, 4: 1427-1438.
- [2] 董良飞, 蒋健钗, UDERT K M, 等. 尿液源头分离系统中的沉淀研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(7): 964-968.
- [3] AMANDA K L, JOACHIM D, DONNA E F, et al. Electrochemically driven extraction and recovery of ammonia from human urine[J]. Water Research, 2015, 87: 367-377.
- [4] 占国强. 低C/N废水微生物电解池自养脱氮研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
- [5] 吴亭亭,杨暖,刘建. 单室微生物电解池处理黄水产甲烷[J]. 应用与环境生物学报, 2017, 23(5): 139-144.

- [6] ZHANG Y, ANGELIDAKI I. Microbial electrolysis cells turning to be versatile Technology: Recent advances and future challenges[J]. Water Research, 2014, 56: 11-25.
- [7] ZHOU M H, WANG H Y, HASSETT D J, et al. Recent advances in microbial fuel cells(MFCs) and microbial electrolysis cells(MECs)for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(4): 508-518.
- [8] 朱婷婷.微生物电解池对低C/N废水的强化处理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [9] SAKAKIBARA Y, NAKAYAMA T. A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification[J]. Water Research, 2001, 35(3): 768-778.
- [10] SHERIF E S M, AMMAR H R, KHALIL K A. Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newly fabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater[J]. Applied Surface Science, 2014, 301: 142-148.
- [11] WANG Y T, LIN Y C. Study on the performance of nano-titanium nitride-coated stainless steel electrodes in electro-Fenton systems[J]. Nanomaterials, 2018, 8(7): 1-16.
- [12] WANG Q, QU Z G, JIANG Z Y, et al. Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with nonuniformly compressed carbon felt electrode[J]. Applied Energy, 2018, 213: 293-305.
- [13] GIANNAKIS S, HENDAOUI I, JOVIC M, et al. Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant *Venlafaxine* in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 308: 492-504.
- [14] RAY H, SAETTA D, BOYER T H. Characterization of urea hydrolysis in fresh human urine and inhibition by chemical addition[J]. Environmental Science Water Research & Technology, 2018, 4(1): 87-98.
- [15] 丁建军, 彭小伟, 韩业君. 厌氧活性污泥产电特性及产电过程微生物群落变化[J]. 过程工程学报, 2019, 19(1): 216-222.
- [16] 常赜, 孙宁, 李召旭. 硫化物抑制亚硝酸氧化菌推动短程硝化反硝化生物脱氮技术[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1416-1423.
- [17] SUI Q W, JIANG C, YU D W, et al. Performance of a sequencing-batch membrane bioreactor (SMBR) with an automatic control strategy treating high-strength swine wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 342: 210-219.
- [18] WEN X, GONG B Z, ZHOU J, et al. Efficient simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification(SNAD)system equipped with a real-time dissolved oxygen(DO)intelligent control system and microbial community shifts of different substrate concentrations[J]. Water Research, 2017, 119: 201-211.
- [19] POCHANA K, KELLER J. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND)[J]. Water Science & Technology, 1999, 39(6): 61-68.
- [20] HOW S W, LIM S Y, LIM P B, et al. Low-dissolved-oxygen nitrification in tropical sewage: An investigation on potential,

performance and functional microbial community[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(9/10): 2274-2283.

- [21] MASAAKI T, TAKESHI Y, MOTOHIRO T, et al. Nitrate removal efficiency and bacterial community dynamics in denitrification processes using poly(L-lactic acid) as the solid substrate[J]. Microbes & Environments, 2011, 26(3): 212-219.
- [22] HE Z, KAN J J, WANG Y B, et al. Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3391-3397.
- [23] XING W, LI J L, LI P, et al. Effects of residual organics in municipal wastewater on hydrogenotrophic denitrifying microbial communities[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 65(3): 262-270.
- [24] LALOO A E E, WEI J, WANG D, et al. Mechanisms of persistence of the ammonia oxidising bacteria-Nitrosomonas to the

biocide free nitrous acid(FNA)[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(9): 5386-5397. (本文编辑:曲娜,郑晓梅,张利田)

Denitrification treatment of single-chamber membrane-free microbial electrolysis cell for toilet wastewater

LIU Chang¹, ZHOU Xiaokang², XU Xia², DONG Liangfei¹

1. School of Environment and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2. Yixing Eco-Sanitary Manufacture Co.Ltd., Yixing 214205, China

*Corresponding author, E-mail: dlf@cczu.edu.cn

Abstract Microbial electrolysis cell (MEC) can be effectively used in sewage treatment. Toilet wastewater dominated by urine has the characteristics of low C/N and high nitrogen content. A single chamber membrane-free MEC was used to treat toilet wastewater in Yixing scenic spot by intermittent feeding protocol. The denitrification effect under different dissolved oxygen and applied voltage was studied. The experimental results showed that under the condition of low dissolved oxygen (DO<1 mg·L⁻¹) and applied voltage of 0.8 V, MEC achieved the best denitrification effect, the ammonia nitrogen removal rate was 99.56%, the total nitrogen removal rate was 70.51%, the maximum accumulation of NO₂⁻-N was 46.94 mg·L⁻¹, and the turbidity removal rate was 96.76%. The results of high throughput microflora analysis showed that the dominant bacterial at anode of MEC were *Thauera*, *Phycisphaera* and *Nitrospiral*, and their relative abundance ratios were 28.7%, 20.8% and 16.2%, respectively. Of which *Thauera* was a kind of microorganism with high electrochemical activity. *Nitrosomonas* and *Thermomonas* were the dominant bacterialat cathode of MEC, their relative abundance ratios were 18.6% and 28.4%, respectively. Therefore, single-chamber membrane-free MEC denitrification process can be considered as a technical reference for toilet wastewater treatment.

Keywords toilet wastewater; single-chamber membrane-free microbial electrolysis cell; applied voltage; denitrification