

LDH 改性电极强化 CW-MFC 耦合系统 深度处理污水研究

张静¹, 李玉霞², 刘玉香^{1*}

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024; 2. 晋中学院化学化工系, 山西晋中 030619)

摘要: 构建了人工湿地-微生物燃料电池(CW-MFC)耦合系统, 探究了层状双氢氧化物(LDH)材料改性电极对 CW-MFC 系统运行性能及其微生物群落结构的影响。结果表明, LDH 材料的结构及其中的 Fe、Ni 元素显著影响电极生物膜中的微生物群落结构与脱碳除氮相关的功能微生物数量, 聚苯胺(PANI)的添加增强了 LDH 的电导率, 这些因素共同作用改善了系统的污染物去除性能和产电性能。其中, 阴阳极均用 FeNi-LDH/PANI 改性的反应器的性能最好, 其 COD、NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 的去除率分别为 95.68%、96.72% 和 95.32%, 出水水质可达到地表水Ⅱ类标准; 该系统稳定运行期间的平均输出电压为 108.96 mV, 最大功率密度可达到 1.99 W/m³。

关键词: 层状双氢氧化物; 人工湿地-微生物燃料电池(CW-MFC); 电极改性; 脱碳除氮; 生物电输出; 微生物群落组成
中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-4320(2024)S2-0123-07
DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.023

Enhanced CW-MFC Coupled System with LDH-Modified Electrodes for Deep Treatment of Wastewater

ZHANG Jing¹, LI Yu-xia², LIU Yu-xiang^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

Abstract: The constructed a coupled system of constructed wetland-microbial fuel cell (CW-MFC) and investigated the impact of modified electrodes with layered double hydroxide (LDH) materials on the operational performance and microbial community structure of the CW-MFC system. The results indicate that the structure of LDH materials, as well as the presence of Fe and Ni elements within them, significantly influence the microbial community structure in the electrode biofilm and the abundance of functional microorganisms related to denitrification. The addition of polyaniline (PANI) enhances the electrical conductivity of LDH. These combined factors collectively improve the pollutant removal efficiency and electricity generation performance of the system. Notably, the best performance was achieved using both FeNi-LDH/PANI-modified anode and cathode reactors, with COD, NO₃⁻-N, and NH₄⁺-N removal rates of 95.68%, 96.72%, and 95.32%, respectively. The effluent quality meets Class II surface water standards. During stable operation, the average output voltage of the system was 108.96 mV, and the maximum power density reached 1.99 W/m³. In summary, LDH material-modified electrodes hold promising research applications in CW-MFC systems.

Key words: layered double hydroxide; constructed wetland-microbial fuel cell (CW-MFC); electrode modification; decarbonization and nitrogen removal; bioelectricity generation; microbial community composition

人工湿地(CW)由于成本低、操作简便,广泛应用于生活污水、渗滤液、雨水径流和工业废水等处理^[1]。CW中存在天然的氧化还原条件:好氧阴极、厌氧阳极以及氧化还原梯度。因此CW与微生物燃料电池(MFC)耦合成为一种新型的水处理技术。CW-MFC克服了CW容易堵塞、脱氮效率低等问题,同时也无需传统MFC中昂贵的膜材料,被认为是一种经济有效的水处理技术,从而得到广泛关注和深入研究^[2-3]。

在CW-MFC系统中污染物去除和功率输出在很大程度上取决于电极材料的效率和电极材料上微生物的种类和丰度。CW-MFC常用的电极材料是碳基材料,如石墨棒、碳刷、碳毡等。碳基材料性质稳定、比表面积高而且价格低廉。但是与金属材料相比,碳基材料会使系统内阻变大、电导率下降,从而影响系统的产电及污染物去除性能^[4]。适当的电极修饰不仅可以增强细菌的粘附性,而且还可以提高细胞与电极表面之间的直接电子传递(DET),

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-07-17

基金项目:山西省基础研究计划(202103021224106)

作者简介:张静(1999-),女,硕士生,研究方向为水污染控制,1273807634@qq.com;刘玉香(1969-),女,博士,教授,研究方向为污染物资源化利用与新型生物处理技术的研发,通讯联系人,yuxiangliu2002@126.com。

从而可以改善 MFC 的产电性能和污染物的去除效果。层状双氢氧化物(LDH)是一种具有较大表面积和较多活性位点的新型二维纳米材料。含有双过渡金属的 LDH 由于其有序的纳米结构、高氧化还原活性、低成本和环境友好性而被应用于 MFC^[5-8]。然而, LDH 的电导率相对较低、循环稳定性较差^[9-10]。研究表明对 LDH 进行修饰可以提高其活性和稳定性^[10-11]。目前对 LDH 的研究主要集中在 MFC 中,而电极 LDH 改性在 CW-MFC 中的研究甚少。故笔者选择了微生物代谢过程中所必需的 2 种微量元素 Fe³⁺ 和 Ni²⁺ 合成 FeNi-LDH,同时选择聚苯胺(PANI)进一步合成 FeNi-LDH/PANI 来改性碳毡电极。探究了改性电极对 CW-MFC 污染物去除和产电性能的影响及电极表面的微生物群落特征,以期为 CW-MFC 提供性能优良、成本低廉、环境友好的电极材料,为污水深度处理提供可借鉴的思路。

1 材料与方 法

1.1 实验装置及运行条件

实验装置所用 CW-MFC 为 PET 材质,高度和内径分别为 200 mm 和 100 mm。阴阳极分别为 3 cm×3 cm 和 6 cm×6 cm 的碳毡,如图 1 所示。各装置中填充有 140 mm 厚的填料层,自下而上依次为 40 mm 的砾石承托层(粒径 8~15 mm)、60 mm 的天然沸石层(粒径 2~4 mm)、40 mm 的生物陶粒层(粒径 5~8 mm)。阴极位置距装置顶部 30 mm,阳极位于沸石层,距阴极 100 mm,外电阻为 1 000 Ω。

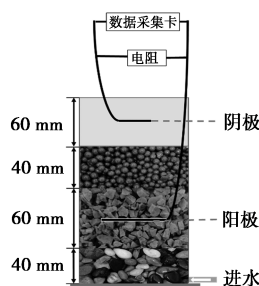


图 1 CW-MFC 构型

启动阶段采用某污水处理厂好氧污泥和厌氧污泥的混合液(体积比为 1:1)作为接种底物投入装置,48 h 后排出,重复投加上述污泥混合液 3 次后投加模拟废水,装置底部进水,自由液面溢流水,以 48 h 的水力停留时间间歇流运行。观察生物膜长势良好,出水水质及电压逐步稳定后认为系统启动成功。正式实验阶段各装置中的水温维持在(23~30)℃,水力停留时间为 48 h,各组 CW-MFC 进水的

模拟废水的组成分别为:乙酸钠 0.1 g/L、NH₄Cl 0.05 g/L、NaCl 0.1 g/L、NaNO₃ 0.1 g/L、微量元素 1 mL^[12]。

1.2 改性材料及应用

配制 100 mL Fe:Ni 摩尔比为 2:3 的盐溶液,调节 pH 至 10 左右,60℃ 超声 6 h 后静止 1 h,弃去上清液至 50 mL,将剩余悬浊液加蒸馏水,静止,弃去上清液,不断重复该过程,至上清液 pH 呈中性后将碳毡浸入剩余悬浊液中 24 h 后取出室温晾干。重复该浸泡过程 3 次,即得 FeNi-LDH 修饰的碳毡电极;0.16 g 聚苯胺超声分散到 100 mL 0.20 mol/L NaOH 和 0.05 mol/L Na₂CO₃ 的混合溶液中约 1 h,然后加入 100 mL 该溶液至上述 FeCl₃·6H₂O 和 NiCl₂·6H₂O 的盐溶液中超声,弃去上清液,调节 pH,浸泡后即得 FeNi-LDH/PANI 碳毡材料。将修饰电极用于 CW-MFC 中,按照表 1 设置 4 组反应器(L₁~L₄),以未修饰碳毡组(L₀)为对照组。

表 1 CW-MFC 系统电极种类

装置名称	阴极	阳极
L ₀	碳毡	碳毡
L ₁	FeNi-LDH 改性碳毡	碳毡
L ₂	FeNi-LDH/PANI 改性碳毡	碳毡
L ₃	FeNi-LDH 改性碳毡	FeNi-LDH 改性碳毡
L ₄	FeNi-LDH/PANI 改性碳毡	FeNi-LDH/PANI 改性碳毡

1.3 微生物组成分析

从连续运行 4 个月的 L₀ 和 L₄ 中取出电极,分别标记为 L_{0-C}(L₀ 阴极)、L_{0-A}(L₀ 阳极)、L_{4-C}(L₄ 阴极)、L_{4-A}(L₄ 阳极)。收集电极表面生物膜,用 DNA 试剂盒(E. Z. N. ATM Mag-Bind Soil DNA Kit)进行 DNA 提取纯化。选择 16SrDNA V3-V4 可变区片段进行 PCR 扩增,引物序列为 341F(CCTACGGGNG-GCWGCAG)和 805R(GACTACHVGGGTATCTA-ATCC)。扩增后 PCR 产物经纯化、定量和均一化形成测序文库,用 Qubit[®] 4.0 荧光定量仪进行文库浓度测定。委托生工生物工程股份有限公司基于 Illumina 平台进行高通量测序。

1.4 数据采集分析方法

1.4.1 水质指标

分别于进水后第 12、24、36 h 和 48 h 采集水样。采样位置距液面 100 mm 处。水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,参照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)测定 COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 质量浓度^[13]。

1.4.2 电化学性能测定

反应器运行期间每 5 min 自动采集输出电压。各实验组稳定运行的最后阶段采用稳态放电法测定极化曲线和功率密度曲线,电阻变化范围为 10 000~10 Ω ^[14]。

1.4.3 电极材料的理化性分析

利用赛默飞 Quattro S 扫描电镜(SEM)观察材料表面微观形态;利用能谱 EDAX ELECT PIUS 分析元素组成;利用 X 射线衍射仪 Panalytical Aeries 测试基质化学成分;利用红外光谱仪 PerkinElmer 测试官能团种类。

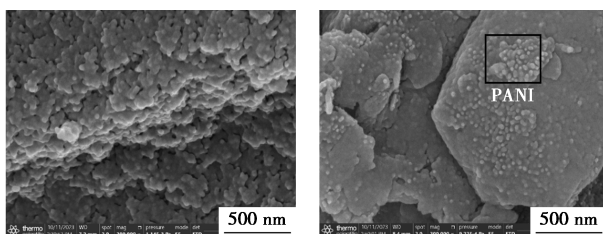
1.5 数据处理

利用 Microsoft Excel 2016 处理数据,用 Power-Point 2016 和 Origin 2021 软件绘图,用 IBM SPSS Statistics 27 进行单因素方差分析。

2 结果与讨论

2.1 改性电极理化特性

LDH 材料由金属氢氧化物片组成,结构排布整齐,形貌呈片层结构^[15]。FeNi-LDH 碳毡和 FeNi-LDH/PANI 碳毡的扫描电子显微镜(SEM)图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,与 LDH 材料的理论形貌特征相符。FeNi-LDH/PANI 碳毡上还分布着密集 PANI 纳米球。研究表明,这种结构能完全暴露在电解质溶液中,从而高效提高碳毡材料的导电性,并有效增加了电极材料的比表面积,为菌体提供更大的生长空间^[16-17]。根据实验设计计算得 $n(\text{Fe}) : n(\text{Ni})$ 为 2:3,聚苯胺中的 $n(\text{C}) : n(\text{N})$ 为 6:1。能谱分析结果表明,实际合成的 FeNi-LDH 材料中 $n(\text{Fe}) : n(\text{Ni})$ 为 2:3.5;FeNi-LDH/PANI 材料中的 $n(\text{Fe}) : n(\text{Ni})$ 为 2:2.56、 $n(\text{C}) : n(\text{N})$ 为 5.1:1。结果表明,改性材料按照实验设计成功合成,并且良好地负载在碳毡上。



(a) FeNi-LDH 碳毡

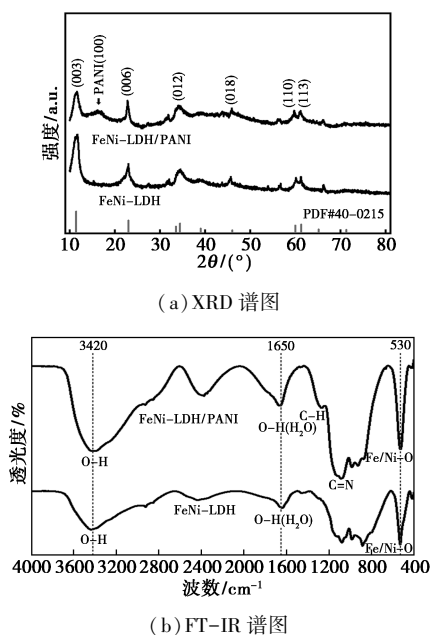
(b) FeNi-LDH/PANI 碳毡

图 2 FeNi-LDH 碳毡和 FeNi-LDH/PANI 碳毡的 SEM 图

利用 X 射线衍射(XRD)分析 LDH 材料的晶体结构,如图 3(a)所示。从图 3(a)中可以看出,改性

材料的标准峰与铁镍层状双氢氧化物的标准峰(PDF#40-0215)完美匹配,展现了典型的 LDH 晶体结构^[18]。对比 FeNi-LDH 和 FeNi-LDH/PANI 的 XRD 图可以发现,聚苯胺的掺杂不会对 LDH 材料的晶型产生影响。此外,FeNi-LDH/PANI 在 15.3° 的衍射峰对应 PANI(100)晶面,表明 LDH 和 PANI 两种材料成功地结合到一起。

利用 FT-IR 光谱仪分析了样品的官能团,结果如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出,2 个材料在 3 420、1 650 cm^{-1} 和 400~800 cm^{-1} 均有明显的吸收峰。3 420 cm^{-1} 的强吸收峰是由于含有大量的 O—H,1 650 cm^{-1} 处吸收峰对应层间 H_2O 的振动,400~800 cm^{-1} 处的吸收峰是由层间金属—氧(Fe/Ni—O)振动所引起的特征吸收峰。Yan 等^[19]对 LDH 的研究发现了同样的吸收峰,这符合典型的 LDH 结构。在 FeNi-LDH/PANI 材料中,1 296 cm^{-1} 和 1 108 cm^{-1} 处有特征吸收峰。1 296 cm^{-1} 处为苯环上的 C—N 伸缩振动引起的,1 108 cm^{-1} 为苯环中 C—H 面内弯曲振动产生的,表明材料有效地掺杂了 PANI。



(a) XRD 谱图

(b) FT-IR 谱图

图 3 FeNi-LDH 和 FeNi-LDH/PANI 的 XRD 及 FT-IR 图

2.2 改性电极的影响

2.2.1 污染物降解性能

各反应器中 48 h 时污染物的去除性能如表 2 所示,整个过程中系统内几乎没有亚硝氮的积累。48 h 时,对照组 L_0 的出水达到了地表水 IV 类标准;而污染物去除效果最好的反应器 L_4 的出水达到了

地表水 II 类标准^[20]。COD 去除率由高到低依次为 $L_4 > L_3 > L_2 > L_1 > L_0$, L_4 中 COD 的去除率可达到 95.68%, 比 L_0 提高了 21.44%。相比 L_0 , LDH 材料同时改性阴阳极的反应器 L_3 和 L_4 的 COD 去除效果表现出明显的改善 ($p < 0.05$), 而 LDH 单独改性阴极的反应器 L_1 和 L_2 的 COD 去除效果无明显改善 ($p > 0.05$)。Zhang 等^[21] 研究发现, 在 MFC 阳极室中添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以促进 COD 在阳极被氧化的过程, 从而提高约 12.1% 的 COD 去除率。

表 2 稳定运行期间 CW-MFC 的污染物去除率

去除率/%	L_0	L_1	L_2	L_3	L_4
COD	74.25± 6.71	79.16± 2.67	85.60± 8.07	90.88± 1.34	95.68± 4.56
NO_3^- -N	87.82± 1.75	92.62± 0.47	95.35± 0.49	94.32± 0.75	96.72± 0.91
NH_4^+ -N	71.62± 3.27	83.63± 2.38	87.45± 3.14	92.05± 3.24	95.32± 2.19

反应器 $L_1 \sim L_4$ 中 NO_3^- -N 的去除率在 48 h 时均达到 90% 以上。其中, 电极用 FeNi-LDH/PANI 材料改性的 L_2 和 L_4 的 NO_3^- -N 去除率最高, 48 h 时分别为 95.35% 和 96.72%。分析 L_1 和 L_3 与 L_2 和 L_4 的 NO_3^- -N 去除率的显著性发现, 与单独阴极电极改性相比, 阴阳电极同时改性并没有增强 NO_3^- -N 去除效果 ($p > 0.05$)。这是因为改性电极是通过强化 NO_3^- -N 在阴极发生的反硝化过程来提高 NO_3^- -N 的去除效果, 故 NO_3^- -N 的去除主要与阴极的性能和电子传递的能力相关, 与阳极性能无关^[22]。Ge 等^[23] 报道了铁能促进自养反硝化过程, 自养反硝化在低 C/N 比废水中能够显著提高 NO_3^- -N 去除率。Carboni 等^[24] 的研究中质量分数为 2.5、7.5 $\mu\text{g/g}$ 的 Ni^{2+} 均显著提高了反硝化能力, 认为 Ni^{2+} 刺激了反硝化微生物的活性。

48 h 时, 与对照组 L_0 相比, $L_1 \sim L_4$ 的 NH_4^+ -N 平均去除率分别提高了 12.01%、15.83%、20.43% 和 23.70%。阴阳极同时改性的 L_3 和 L_4 对其去除效果的增强最明显。Sun 等^[25] 的研究表明, 当 Fe^{3+} 存在时, Fe^{3+} 还原和厌氧氨氧化结合的铁氨氧化过程与硝化、厌氧氨氧化等反应同时作用可以实现高效去除 NH_4^+ -N 的目的。此外, Li 等^[26] 的研究发现, 铁氨氧化过程可以将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} , 产生的 Fe^{2+} 通过硝酸盐依赖的铁氧化过程 (NDFO) 可以进一步去除 NO_3^- -N。

综上所述, LDH 材料结合 PANI 同时改性阴极电极, 可以通过不同的作用机理达到同时强化 COD、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 去除效果的目的。

2.2.2 电化学性能

采用不同的电极材料时, 各反应器稳定运行期间电压输出如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出, 反应器 $L_1 \sim L_4$ 的输出电压与对照组 L_0 相比分别提高了 67.96%、107.28%、122.71% 和 178.15%。从图 4(b) 中可以看出, 最大功率密度也显著提高 ($p < 0.05$)。电化学性能的改善归因于以下因素: LDH 的结构特点及 PANI 的存在提高了系统中的电子传递效率, 同时也刺激了产电菌在改性电极材料表面大量富集。Jiang 等^[9] 研究发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$ 显著提高了阴极的库仑效率, 增加了催化活性位点的数量, 大大提高了 MFC 的电子转移效率。根据极化曲线计算得到 L_0 的内阻为 327.98 Ω , 反应器 $L_1 \sim L_4$ 的内阻分别为 305.44、270.86、308.16 Ω 和 247.71 Ω , LDH 材料改性也有利于反应器内阻的减小。

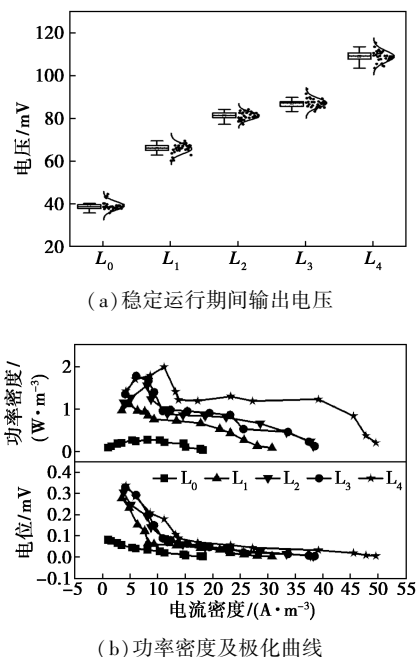


图 4 CW-MFC 的产电性能

2.3 微生物多样性及其群落结构特征

多样性指数的统计结果如表 3 所示。样品的文库覆盖度 (Coverage 指数) 均大于 0.9, 表明样品中大多数物种被检测到, 结果能反应样品的真实情况。Chao 指数和 Ace 指数代表样品中物种种类的数量, Shannon 和 Simpson 指数代表物种丰富度和均匀度, 指数越大表示群落的丰富度及均匀度越高^[27]。总

的来说,阳极的微生物多样性整体高于阴极,且 L_4 中的微生物多样性高于 L_0 。可见 FeNi-LDH/PANI 有利于提高微生物多样性水平,而污染物的去除性能与微生物多样性密切相关。

表 3 样品中细菌群落丰富度和多样性分析

样品名	OTUs	Chao	Ace	Shannon	Simpson	Coverage
L_{0-C}	1269	1309.123	1373.303	3.891328	0.084612	0.996338
L_{0-A}	2086	2114.397	2173.768	5.328356	0.029329	0.996031
L_{4-C}	1846	1912.806	1993.615	5.322884	0.017713	0.994667
L_{4-A}	2452	2471.571	2526.803	6.035870	0.007381	0.996922

优势物种的相对丰度如图 5 所示。从图 5 中可以看出,门水平上, L_0 和 L_4 的阴阳极的主要门都是变形菌门 (*Proteobacteria*) 和拟杆菌门 (*Bacteroidota*)。 L_{4-A} 中拟杆菌门的相对丰度最高 (30.24%), 拟杆菌门中有能降解有机物的产电菌^[28], Tran 等^[29] 研究表明含有铁元素的电极材料能够促进拟杆菌门微生物的生长,从而保证系统中的电子传递效率。 L_{4-A} 中厚壁菌门 (*Firmicutes*) 是 L_{0-A} 中的 2 倍, L_{4-C} 中厚壁菌门是 L_{0-C} 中的 1.5 倍,证明这是 MFC 中常见的电化学活性微生物,能够增强系统电子传递能力^[30]。

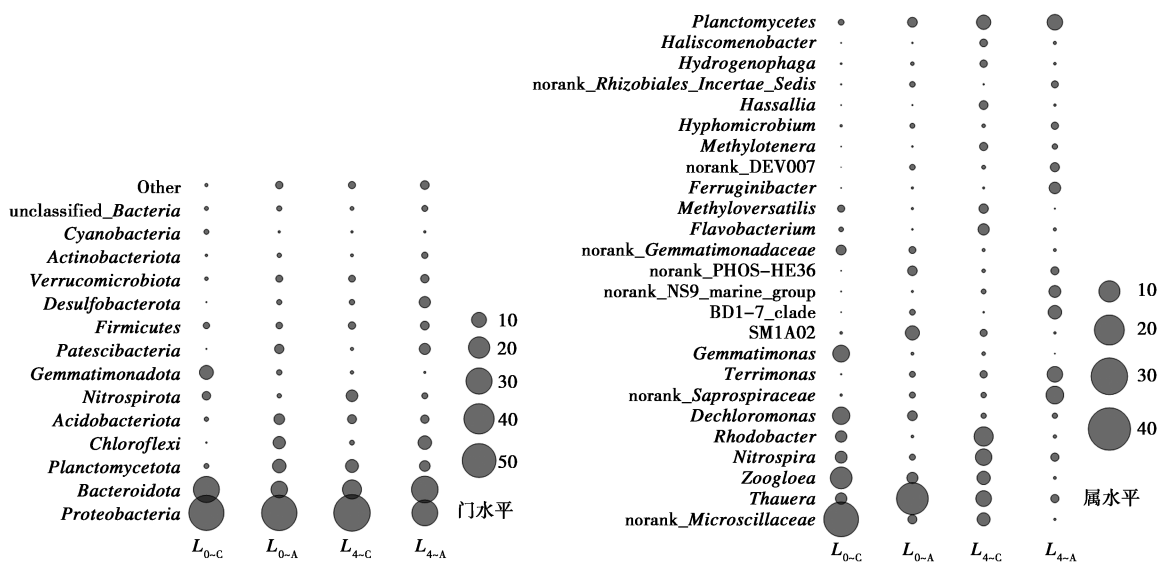


图 5 门水平和属水平上的主要微生物群落组成分布

属水平上,改性电极刺激了许多功能菌的生长,其机理如图 6 所示。*Rhodobacter* 和 *Thauera* 是参与反硝化的主要功能菌属^[31],在 L_{4-C} 中的丰度分别为 8.11% 和 5.38%,均显著高于在 L_{0-C} 中的丰度 (2.85% 和 2.88%); 同样地, L_{4-C} 中具有好氧反硝化作用的菌属如 *Methylotenera* 和 *Hydrogenophaga*, 其丰度约为 2.7%,而 L_{0-C} 中该种菌属丰度不到 0.1%。Zhang 等^[32] 研究表明,此类菌属与 Fe 的浓度呈正相关,*Hydrogenophaga* 将 NO_3^- 还原为 NO_2^- ,接着 *Methylotenera* 将 NO_2^- -N 还原为 N_2 。norank-*Microscillaceae* 主要表现为硝化作用^[33],在 L_{0-C} 中占比最高,为 26.37%,而该菌在 L_{4-C} 中占比仅为 3.76%;*Nitrospira* 是一种同时具有硝化反硝化作用细菌,同时具备氧化 NH_4^+ -N 和还原 NO_3^- -N 的能力^[34],在 L_{4-C} 中其丰度为 5.95%,约是 L_{0-C} 中的 2 倍。改性电极在阴极有效抑制了硝化反应过程,强化了有氧反硝化过程,有利于 NO_3^- -N 在阴极被去除。

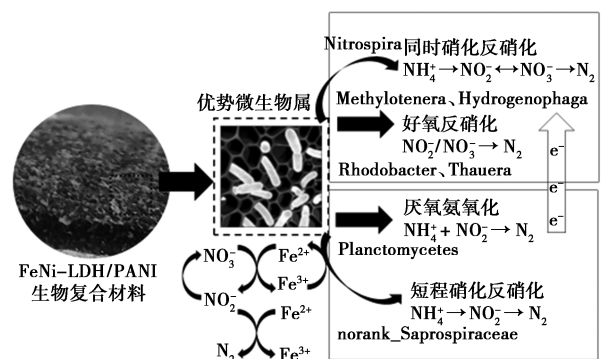


图 6 生物脱氮的增强机理

L_{0-A} 中 *Thauera* 占比最高 (22.26%), 而 L_{4-A} 中 *Thauera* 占比显著下降 (1.47%), 改性电极材料对该菌属抑制效果明显; L_{4-A} 中 norank-*Saprospiraceae* 占比最高 (6.91%), 该菌属可促进短程硝化反硝化反应,并可以分解有机化合物,短程硝化反硝化在 C/N 一定的情况下可以提高 TN 的去除率,尤其适应于低 C/N 的废水^[35]。此外,和厌氧氨氧化相关的

Planctomycetes 丰度在 L_{4-A} 中 (5.25%) 明显高于 L_{0-A} 中 (2.08%)。可见改性电极在阳极中抑制了厌氧反硝化过程,同时强化了氨氮在阳极被氧化的过程,从而有利于电子在阳极的产生。

改性电极除了影响了氮循环相关菌属的丰度,一些参与直接电子传递的,如 *Ferruginibacter*, *norank-Anaerolineaceae* 和 *norank-Desulfosarcinaceae* 等菌属,在 L_4 阴阳极的丰度均明显高于在 L_0 中。

3 结论

LDH 材料改性改变了原始电极的表面特性及化学组成。Fe、Ni 元素及 PANI 通过不同作用机理改善了反应器的污染物去除性能,同时提高了电子传递的能力。此外,LDH 电极改性刺激微生物结构的多样性,同时脱氮和产电的相关菌的丰度增加。阴极处具有反硝化功能的菌属在改性电极上的丰度显著增加,强化了 CW-MFC 中的好氧反硝化作用;阳极处厌氧氨氧化菌的丰度在 L_{4-A} 中显著增加,同时短程反硝化相关菌属丰度也增加;参与直接电子传递的菌属在改性电极上丰度增加,从而解释了污染物去除能力和产电能力提高的深层原因。

参考文献

- [1] Zhang X W, Hu Z, Ngo H H, *et al.* Simultaneous improvement of waste gas purification and nitrogen removal using a novel aerated vertical flow constructed wetland [J]. *Water Research*, 2018, 130: 79-87.
- [2] Srivastava P, Yadav A K, Garaniya V, *et al.* Electrode dependent anaerobic ammonium oxidation in microbial fuel cell integrated hybrid constructed wetlands: A new process [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134248.
- [3] Shen Y H, Zhuang L L, Zhang J, *et al.* A study of ferric-carbon micro-electrolysis process to enhance nitrogen and phosphorus removal efficiency in subsurface flow constructed wetlands [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 706-712.
- [4] Li Y, Styczynski J, Huang Y K, *et al.* Energy-positive wastewater treatment and desalination in an integrated microbial desalination cell (MDC)-microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 529-538.
- [5] Wang H Y, Jiang L T, Chen J F, *et al.* Enhanced bioelectrochemical performance caused by porous metal-organic framework MIL-53 (Fe) as the catalyst in microbial fuel cells [J]. *Process Biochemistry*, 2020, 99: 147-153.
- [6] Chen J F, Yang J Q, Wang X M, *et al.* Zeolitic imidazolate framework ZIF-67 grown on NiAl-layered double hydroxide/graphene oxide as cathode catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(85): 36283-36293.
- [7] Djellali M, Kameche M, Kebaili H, *et al.* Synthesis of nickel-based layered double hydroxide (LDH) and their adsorption on carbon felt fibres; application as low cost cathode catalyst in microbial fuel cell (MFC) [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(3): 492-504.
- [8] Gao Z F, Liang J X, Yao J, *et al.* Synthesis of Ce-doped NiAl LDH/RGO composite as an efficient photocatalyst for photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105405.
- [9] Jiang L T, Chen J F, An Y, *et al.* Enhanced electrochemical performance by nickel-iron layered double hydroxides (LDH) coated on FeO as a cathode catalyst for single-chamber microbial fuel cells [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141163.
- [10] Jiang L T, Chen J F, Han D Q, *et al.* Potential of core-shell NiFe layered double hydroxide@CoO nanostructures as cathode catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 453: 227877.
- [11] Chen J F, Yang J Q, Jiang L T, *et al.* Improved electrochemical performances by Ni-catecholate-based metal organic framework grown on NiCoAl-layered double hydroxide/multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125430.
- [12] 欧阳德龙. 人工湿地型微生物燃料电池在处理含盐废水中的性能研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2020.
- [13] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 784.
- [14] Zhang K, Yang S Q, Wang W, *et al.* Bioelectrochemical processes and cellulosic carbon source enhance the autotrophic and heterotrophic denitrification of low C/N ratio wastewater in tidal flow constructed wetland-Microbial fuel cells [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132368.
- [15] Lu X Y, Xue H R, Gong H, *et al.* 2D layered double hydroxide nanosheets and their derivatives toward efficient oxygen evolution reaction [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 86.
- [16] Li J P, Xiao D S, Ren Y Q, *et al.* Bridging of adjacent graphene/polyaniline layers with polyaniline nanofibers for supercapacitor electrode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 193-201.
- [17] Sun D Z, Yu Y Y, Xie R R, *et al.* In-situ growth of graphene/polyaniline for synergistic improvement of extracellular electron transfer in bioelectrochemical systems [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 87: 195-202.
- [18] Nguyen V, Nguyen V, Phan T C, *et al.* Boosting electrocatalytic oxygen evolution activity by in-situ growth of hierarchical vertically-erected Ni(OH)₂ nanosheets on Ag nanowires [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(74): 31614-31623.
- [19] Yan L, Du Z P, Lai X Y, *et al.* Synergistically modulating the electronic structure of Cr-doped FeNi LDH nanoarrays by O-vacancy and coupling of MXene for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(5): 1892-1903.
- [20] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002-06-01.

- [21] Zhang L H, Zhang M S, You S J, *et al.* Effect of Fe on the sludge properties and microbial community structure in a lab-scale AO process [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146505.
- [22] Ren L J, Tokash J C, Regan J M, *et al.* Current generation in microbial electrolysis cells with addition of amorphous ferric hydroxide, Tween 80, or DNA [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(22): 16943–16950.
- [23] Ge Z B, Wei D Y, Zhang J, *et al.* Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study [J]. *Water Research*, 2019, 148: 153–161.
- [24] Carboni M F, Arriaga S, Lens P N L. Effect of copper, arsenic and nickel on pyrite-based autotrophic denitrification [J]. *Biodegradation*, 2024, 35(1): 101–114.
- [25] Sun S S, Zhang M P, Gu X S, *et al.* New insight and enhancement mechanisms for Feammox process by electron shuttles in wastewater treatment—A systematic review [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128495.
- [26] Li J M, Zeng W, Liu H, *et al.* Achieving deep autotrophic nitrogen removal from low strength ammonia nitrogen wastewater in aeration sponge iron biofilter: Simultaneous nitrification, Feammox, NDFO and Anammox [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141755.
- [27] Gao P, Xu W L, Sontag P, *et al.* Correlating microbial community compositions with environmental factors in activated sludge from four full-scale municipal wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(10): 4663–4673.
- [28] Li J, Zheng L, Ye C B, *et al.* Evaluation of an intermittent-aeration constructed wetland for removing residual organics and nutrients from secondary effluent: Performance and microbial analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124897.
- [29] Tran H T, Park Y J, Cho M K, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation process in an upflow anaerobic sludge blanket reactor with granular sludge selected from an anaerobic digester [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 11(3): 199–204.
- [30] Logan B E, Regan J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells [J]. *Trends in Microbiology*, 2006, 14(12): 512–518.
- [31] Wei Q, Zhang J S, Luo F Z, *et al.* Molecular mechanisms through which different carbon sources affect denitrification by electron generation, transfer, and competition [J]. *Environment International*, 2022, 170: 107598.
- [32] Zhang Y B, Wang Y L, Li W H, *et al.* Biogas emission from an anaerobic reactor [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18(6): 1493–1502.
- [33] Yin Y X, Li Y. Study on the feasibility of enhancing the biodegradation of aniline wastewater by polyvinyl alcohol-sodium alginate gel pellets embedded activated sludge [J]. *Environmental Engineering Science*, 2022, 39(5): 431–440.
- [34] Latocheski E C, Da Rocha M C V, Braga M C B. In wastewater treatment: Applications, opportunities and research gaps [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2022, 21(4): 905–930.
- [35] 张原洁. 微氧升流式膜生物反应器 SNAD 启动与机制研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018. ■
-
- (上接第 122 页)
- [17] Guo Y, Yuan P, Zhang J, *et al.* Carbon nanosheets containing discrete Co-N-B-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-Air batteries [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1894–1901.
- [18] Park K S, Ni Z, Côté A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [19] Zhang J W, Cai Y, Xie X Y, *et al.* Nomogram for predicting pathological complete response and tumor downstaging in patients with locally advanced rectal cancer on the basis of a randomized clinical trial [J]. *Gastroenterology Report*, 2020, 8(3): 234–241.
- [20] Wan X, Liu Q, Liu J, *et al.* Iron atom-cluster interactions increase activity and improve durability in Fe-N-C fuel cells [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2963.
- [21] Li Y, Zou Q, Li Z, *et al.* MOF derived Ni-Fe based alloy carbon materials for efficient bifunctional electrocatalysts applied in Zn-air battery [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151286.
- [22] Wan X, Liu X, Li Y, *et al.* Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(3): 259–268.
- [23] Saliba D, Ammar M, Rammal M, *et al.* Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 1812–1823.
- [24] Yang J, Zhang F, Lu H, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10889–10893.
- [25] Xia B Y, Yan Y, Li N, *et al.* A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15006.
- [26] Shang L, Yu H, Huang X, *et al.* Well-dispersed ZIF-derived Co, Ni-co-doped carbon nanoframes through mesoporous-silica-protected calcination as efficient oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1668–1674.
- [27] Yin P, Yao T, Wu Y, *et al.* Single cobalt atoms with precise N-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(36): 10958–10963.
- [28] Zhang L, Wilkinson D P, Liu Y, *et al.* Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 262: 326–336.
- [29] Lu J, Xu H, Yu H, *et al.* Ultrafast rectifying counter-directional transport of proton and metal ions in metal-organic framework-based nanochannels [J]. *Science Advances*, 2022, 8(14): eab15070. ■