

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.03.016

硫氮比对 MFC 生物脱氮脱硫和产电的影响

谢霄云¹, 胡淑恒¹, 程建萍², 郭婧², 储朋朋¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 机械工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以硫化钠(Na_2S)溶液为阳极模拟废水,以硝酸钾(KNO_3)溶液为阴极模拟废水,在阴、阳极室分别接种活性污泥菌群,构建双室微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC),考察不同硫元素与氮元素的质量比(简称“硫氮比”)对生物脱氮除硫与产电性能的影响。实验结果表明:当硫氮比为 5:5 时,系统中脱氮、除硫与产电性能最佳,阴极室的硝酸盐出口液质量浓度从 100.00 mg/L 降至 8.68 mg/L,转化率为 91.32%,运行周期为 90 h,平均转化速率为 24.35 mg/(L·d);硫化物的转化率为 98.84%,脱氮脱硫的效率最高,同时 MFC 的电流密度和功率密度均达到最大值,分别为 16 875 mA/m³、1 560.56 mW/m³。16S rRNA 测序结果表明,MFC 阳极富集的优势菌属为 *Chlorobaculum*、*Desulfobacterium* 和 *Longilinea* 等,而阴极反硝化优势菌属为 *Acidovorax*、*Thermomonas* 和 *Nitrospira* 等,且硫氮比影响优势菌属的菌群丰度。

关键词:硫氮比;微生物燃料电池(MFC);脱硫脱氮;产电;微生物菌群

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)03-0384-08

Effect of sulfur to nitrogen ratio on biological denitrification, desulfurization and electrogenesis of MFC

XIE Xiaoyun¹, HU Shuheng¹, CHENG Jianping², GUO Jing², CHU Pengpeng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: To investigate the effects of different sulfur to nitrogen ratios (mass ratios of sulfur to nitrogen) on the nitrogen and sulfur removal and electrogenesis performance of microbial fuel cell (MFC), sodium sulfide (Na_2S) solution was used as anode simulated wastewater, potassium nitrate (KNO_3) solution was used as cathode simulated wastewater, and MFC activated sludge was inoculated in the anode and cathode chambers respectively. The results show that when the ratio of sulfur to nitrogen is 5:5, the nitrogen and sulfur removal and electrogenesis performance in the system is the best, the mass concentration of the nitrate outlet solution of the cathode chamber decreases from 100.00 mg/L to 8.68 mg/L, the conversion rate is 91.32%, the operating period is 90 h, and the average conversion rate is 24.35 mg/(L·d); the conversion rate of sulfide is 98.84%, the efficiency of nitrogen and sulfur removal is the highest. In addition, the current density and power density reach the maximum, which are 16 875 mA/m³ and 1 560.56 mW/m³, respectively. The 16S rRNA sequencing shows that *Chlorobaculum*, *Desulfobacterium* and *Longilinea* are the dominant bacteria related to sulfides degradation by MFC, and *Acidovorax*, *Thermomonas* and *Nitrospira* are dominant denitrifying bacteria. Sulfur to nitrogen ratio affects the abundance of dominant bacteria.

Key words: sulfur to nitrogen ratio; microbial fuel cell (MFC); desulfurization and denitrification; electrogenesis; microbial flora

收稿日期:2020-11-02;修回日期:2021-09-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41372246);安徽省自然科学基金资助项目(1808085MD102)

作者简介:谢霄云(1995—),女,安徽池州人,合肥工业大学硕士生;

程建萍(1977—),女,安徽桐城人,博士,合肥工业大学讲师,通信作者,E-mail:erapple@163.com.

0 引言

皮革厂、橡胶厂、冶金厂等产生的废水中含有硫和氮化合物^[1], $\rho(\text{S}^{2-})$ 在50~100 mg/L之间^[2]。文献[3]对516个样本的综合测定结果表明,山东地下水中的硝酸盐平均质量浓度为10.43 mg/L,污染比例达14.15%;文献[4]统计得出秦皇岛地区地下水硝酸盐的平均质量浓度高达26.45 mg/L。硫化物进入环境会导致严重危害,如对金属材料、艺术品和建筑等造成腐蚀^[5];而进入环境中的含氮化合物,可使水体富营养化^[6]。采用物理化学方法处理含硫、含氮废水时,成本高昂^[7],相比之下,生物工艺具有成本效益低且无二次污染的优点^[8]。

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)结合了电化学处理工艺与微生物代谢的优点,被广泛应用于各类废水的处理^[9]。相关研究表明,硫化物可以作为电子供体在阳极室中被氧化除去。文献[10]在MFC阳极实现了从 S^{2-} 转化为 S_0 和 SO_4^{2-} -S;文献[11]研究进水碳元素与硫元素质量比 $w(\text{C})/w(\text{S})$ 对硫化物和有机质氧化的影响,结果表明,功率密度最大可达 20 W/m^3 , S^{2-} 氧化成 S_0 的转化率可达61%~77%;文献[12]在MFC阴极,通过电化学反应、自养反硝化等作用将 NO_3^- -N转化为 N_2 ;文献[13]探讨不同阴极初始溶解氧质量浓度对阴极反硝化脱氮的影响,结果表明,随着溶解氧质量浓度增加,异氧反硝化细菌比例降低,而硝化细菌比例升高,阴极优势菌属由*Pirellula*转变为*Thermomonas*,最后变为*Azospira*。为进一步探究MFC性能变化原因,文献[14]在阴极室上进行间歇曝气,完成了硝化-反硝化微生物群落的建立,证实*Nitrosomonas* sp.和其他*Comamonadaceae*菌是潜在的反硝化菌属。关于MFC对硫化物或硝酸盐的处理,相关研究主要集中于单独利用MFC中阳极室的氧化作用或阴极室的还原能力来处理污染物,而同时实现阳极室中硫化物降解和阴极室中硝酸盐反硝化的相关研究较少,尤其是不同的硫元素与氮元素的质量比(简称“硫氮比”)下,MFC的脱硫脱氮效果和反应机理尚不明确。本文以硫化钠(Na_2S)溶液为阳极模拟废水,以硝酸钾(KNO_3)为阴极模拟废水,通过在阴、阳极室分别接种活性污泥菌群,构建双室MFC,设置不同硫氮比,探究不同硫氮比对MFC生物脱氮除硫、产电效能的影响,研究阴、阳极群落结构变化。

1 试验装置、材料及方法

1.1 试验装置构型

反应器由长方体型有机玻璃制成,如图1所示,单室内部的长、宽、高分别为120、40、120 mm,反应器左、右室的净容积均为420 mL,阴阳两极之间采用质子交换膜(NRE-211)相隔,左、右室的上、下端分别设进水口和出水口,电极为自制的碳刷(长、宽、高分别为3、6、12 cm),且通过铜线外接 $1\,000 \Omega$ 电阻,MFC的实时输出电压 U 由数据采集系统(USB-4716,研华科技公司)自动记录和存储,每隔3 min自动记录1次。

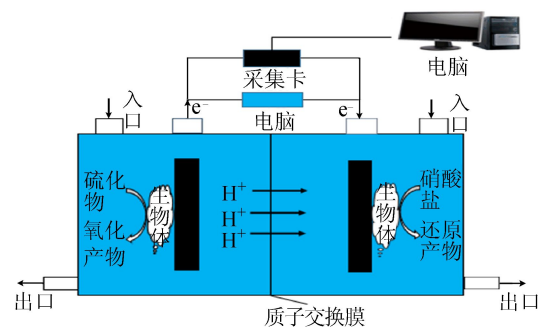


图1 MFC装置示意图

1.2 接种污泥

试验中使用的80 mL污泥来自合肥市王小郢污水处理厂氧化沟兼性厌氧段。

1.3 模拟废水

阴、阳极室进水为模拟废水。阳极溶液组成为:碳源(CH_3COONa , 0.641 g/L)、缓冲溶液($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 6.57 g/L; KH_2PO_4 , 2.88 g/L)、微量元素溶液(2.50 mg/L)、维生素溶液(5.00 mg/L)、电子供体($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.75 g/L)。阴极溶液组成为:碳源(NaHCO_3 , 1 g/L)、缓冲溶液($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 6.57 g/L; KH_2PO_4 , 2.88 g/L)、微量元素溶液(2.50 mg/L)、维生素溶液(5.00 mg/L)、电子受体(KNO_3 , 质量浓度按需配制)。

1.4 试验设计

在MFC阳极室加入阳极液与接种污泥的混合液,阴极室加入阴极液与接种污泥的混合液。在阳极室加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (750.00 mg/L)溶液以提供 S^{2-} ,其换算成的初始 $\rho(\text{S}^{2-})$ 为100.00 mg/L,这是由于 $\rho(\text{S}^{2-})$ 过高会对MFC中的微生物造成一定的毒害作用,其忍耐极限质量浓度^[15]为200~300 mg/L。在 $\rho(\text{S}^{2-})$ 为100.00 mg/L情况下,

在 3 种硫氮比下反应器阴极按需添加 KNO_3 溶液。文献[16]探讨硫氮比对同步厌氧脱氮除硫的影响,设置进水 $\rho(\text{S}^{2-})$ 固定为 60.00 mg/L ,硫氮比分别为 $5:2$ 、 $5:5$ 、 $5:8$,结果表明,硫氮比为 $5:2$ 时,硝酸盐和硫化物容积去除速率高达 0.99 、 $4.86 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,工艺效能明显高于硫氮比 $5:5$ 、 $5:8$ 。由于文献[16]的试验装置是 UASB(up-flow anaerobic sludge blanket)反应器,与本试验装置 MFC 有许多相似之处,受此启发,分别设置 $\rho(\text{KNO}_3)$ 为 288.57 、 721.43 、 1154.29 mg/L ,使 MFC 阳、阴极反应液中硫氮比分别为 $5:2$ 、 $5:5$ 、 $5:8$ 。控制环境温度恒定为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,当 MFC 输出电压小于 50.00 mV 时,界定为 1 个产电周期结束,同时更换阳极溶液与阴极溶液。

1.5 检测和分析方法

1.5.1 电化学指标测定

电流 I 、电流密度 J 、功率密度 P 计算公式分别为:

$$I = U/R \quad (1)$$

$$J = I/V_{\text{NCC}} \quad (2)$$

$$P = U^2/(RV_{\text{NCC}}) \quad (3)$$

其中: U 为输出电压; R 为外接电阻; V_{NCC} 为阳极室净容积,取值为 $3.4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 。

1.5.2 污染物分析

污染物分析方法如下: S^{2-} ,对氨基二甲基苯胺光度法; $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$,离子色谱法(美国戴安 ICS-900 离子色谱仪); $\text{NO}_3^-\text{-N}$,紫外分光光度法; $\text{NO}_2^-\text{-N}$, (1-萘基)-乙二胺光度法; $\text{NH}_4^+\text{-N}$,纳氏试剂光度法;硫在化合物中结合方式与价态,ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)[17]。

1.5.3 阴、阳极微生物群落结构分析

取反应器阴、阳极碳刷上生物膜提取总 DNA,采用 E. Z. N. A DNA 试剂盒(Omega 公司)从样品中提取样品 DNA,所得 DNA 采用宏基因组 16S rRNA 高通量测序分析(生工生物工程(上海)股份有限公司),测序结果通过 USE-ARCH 软件进行微生物群落分析。

2 试验结果与讨论

2.1 阳极脱硫效果

不同硫氮比下, $\rho(\text{S}^{2-})$ 变化曲线和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)曲线如图 2 所示。

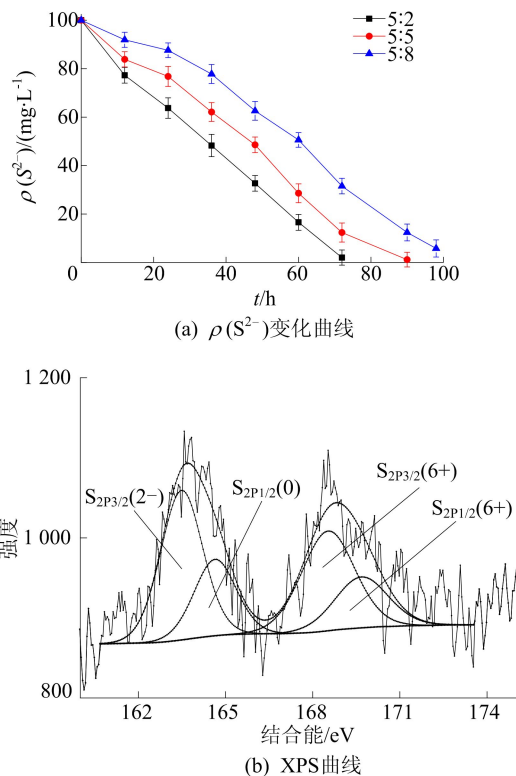


图 2 不同硫氮比下 $\rho(\text{S}^{2-})$ 降解变化曲线和 XPS 曲线

由图 2a 可知,硫氮比为 $5:2$ 、 $5:5$ 、 $5:8$ 时, S^{2-} 的转化率分别为 97.98% 、 98.84% 、 94.23% ,表明硫氮比对 S^{2-} 去除的影响不大,转化率均在 94% 以上[18],可能是由于阳极表面及溶液中悬浮的微生物生长需要能量,需要分解 S^{2-} 并加以利用,从而使溶液中 $\rho(\text{S}^{2-})$ 降低[19]。阳极出口液中多硫化物(S_x^{2-})、硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、亚硫酸盐(SO_3^{2-})等硫的中间价态化合物在多次试验检测后质量浓度均在 0.5 mg/L 以下,可忽略不计。检测阳极出口液中硫酸盐($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$)质量浓度,当硫氮比为 $5:2$ 、 $5:5$ 、 $5:8$, S^{2-} 转化为 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 的生成率分别为 78.45% 、 73.34% 、 66.45% 。文献[20]构建以含硫化物废水为阳极电子供体,以氧气为阴极电子受体的单室 MFC,其进水硫化物质量浓度为 101.5 mg/L 时,硫化物去除率为 $80\% \sim 90\%$ 。与文献[20]结果对比可知,本文试验中 S^{2-} 的去除率更高。

采用 XPS 分析进一步探究出口中 S^{2-} 的状态。由图 2b 可知,阳极沉淀和溶液的混合样品在 XPS 谱图上有 2 个特征峰, $160.0 \sim 172.0 \text{ eV}$ 处的宽峰解叠分成 2 个双峰, $161.5 \sim 164.0 \text{ eV}$ 处的 $\text{S}_{2\text{P}_{3/2}}$ 峰归属于 $\text{S}(2^-)$, 163.6 eV 处的 $\text{S}_{2\text{P}_{1/2}}$ 峰归属于 $\text{S}(0)$, $166.0 \sim 172.0 \text{ eV}$ 处的峰归属于 $\text{S}(6^+)$, MFC 中同时检测到 S^{2-} 、 S_0 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 。

图2b结果进一步表明,MFC阳极中, S^{2-} 能被氧化成 S_0 ,也会进一步氧化成更高价态的硫酸盐(SO_4^{2-} -S)。

2.2 阴极脱氮效果

阴极室中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N和总氮(total nitrogen, TN)质量浓度变化曲线如图3所示。由图3a可知,不同硫氮比下, $\rho(NO_3^-$ -N)变化趋势基本一致,在1个完整的产电周期内,随着运行时间增加, $\rho(NO_3^-$ -N)逐渐减小。当硫氮比为5:2时,硝酸盐转化率85.35%,运行周期为72 h,平均转化速率为11.34 mg/(L·d);当硫氮比为5:5时,硝酸盐转化率91.32%,运行周期为90 h,平均转化速率为24.35 mg/(L·d);当硫氮比为5:8时,硝酸盐转化率57.01%,运行周期为98 h,平均转化速率为22.34 mg/(L·d)。随着硫氮比增大,硝酸盐转化率先增大后减小,其原因可能是:当 NO_3^- -N初始质量浓度较低时, $\rho(NO_3^-$ -N)提高可以促进阴极反硝化微生物的活性,但过高的 $\rho(NO_3^-$ -N)对微生物的生长繁殖产生抑制作用,从而使 NO_3^- -N的转化率逐渐减小^[21]。传统的以有机物为单一阳极供体的反硝化双室MFC中,阴极硝酸盐平均转化速率^[22]为20~30 mg/(L·d)。而本文试验硫氮比为5:5

时,硝酸盐转化速率达到24.35 mg/(L·d),说明本系统在阳极脱硫的同时,也具有较好的阴极脱氮性能。

由图3b可知,整个反应过程中, $\rho(NO_2^-$ -N)先增加后减少,但最终亚硝酸盐出水质量浓度均小于0.5 mg/L。相比于硝酸盐的初始质量浓度,亚硝酸盐的质量浓度一直较低,表明 NO_2^- -N对MFC生物阴极微生物的活性影响可忽略。

由图3c可知,不同硫氮比下, $\rho(NH_4^+$ -N)变化趋势大致相同,在1个完整的反应周期内,随着运行时间增加, $\rho(NH_4^+$ -N)逐渐增大。其原因可能是: NO_3^- -N会发生还原反应生成羟胺,羟胺是一种极不稳定的化合物,可以迅速转化为 NH_4^+ -N^[14]; NH_4^+ -N可能与 NO_2^- -N发生厌氧氨化反应,最终以氮气的形式排出^[13],这也解释了图3b中 NO_2^- -N的质量浓度一直较低的原因。

由图3d可知, TN质量浓度随着运行时间增加而不断减小。当硫氮比为5:2、5:5、5:8时, TN转化率分别为36.38%、61.20%、33.01%。由此可以看出,硫氮比对MFC阴极硝酸盐去除率和TN降解率影响较大,硫氮比为5:5时,本文试验MFC的进水质量浓度为最佳,硫化物和硝酸盐转化率均达90%以上。

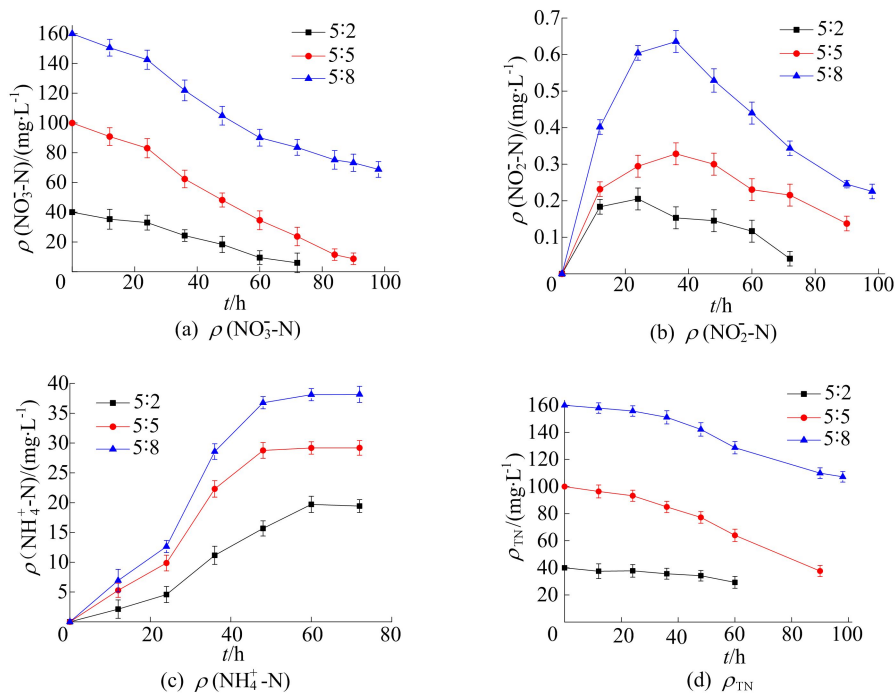


图3 不同硫氮比下阴极室中 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、TN质量浓度变化曲线

2.3 产电分析

不同硫氮比下电压、极化、功率密度变化曲线

如图4所示。

由图4a可知,随着时间增加,电压变化趋势

可分为 3 个阶段,即上升阶段、平稳阶段和下降阶段。当硫氮比为 5 : 2 时,电压在 13 h 后达到最大值 387.72 mV,稳定运行 45 h 后迅速下降;当硫氮比为 5 : 5 时,电压约经 22 h 后达到最大值 488.25 mV,在相对稳定的 83 h 后迅速下降;当硫氮比为 5 : 8 时,最大输出电压在 35 h 稳定运行后达到最大值 435.82 mV,在相对稳定的 86 h 后迅速下降。由此可以看出,反应器在稳定状态下,硫氮比为 5 : 5 时电压输出平均值最高。

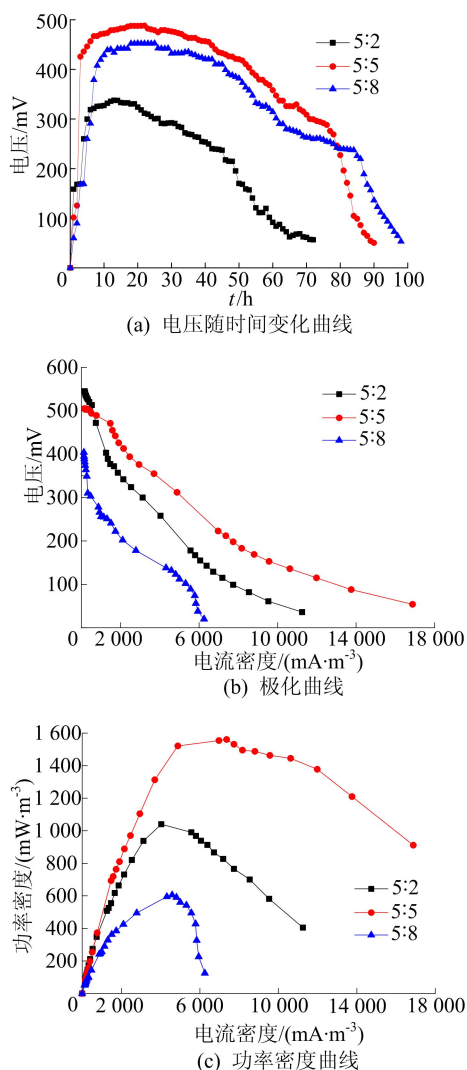


图 4 不同硫氮比下电压、极化、功率密度变化曲线

与反应器阳极液一样,阴极液中硝酸钾的质量浓度不同将会导致阴极反应条件改变,使得 MFC 的产电性能发生变化。根据图 4b 中 MFC 极化曲线可拟合得出 MFC 在不同硫氮比下的内阻值,曲线斜率越低,则内阻越小,装置运行越稳定。硫氮比分别为 5 : 2、5 : 5、5 : 8 下,对应 MFC 的编号分别为 MFC1、MFC2、MFC3,由

图 4b 可知,将 3 个反应器按曲线斜率的绝对值从小到大排序依次为 MFC2、MFC1、MFC3,其原因是:阴极初始硝酸盐质量浓度较小时,加入硝酸盐有助于减小 MFC 的传荷内阻,提高电子转移效率,但过高的 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 抑制微生物活性,会使 MFC 传荷内阻增加^[23]。同样, $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 不同也会导致最大功率密度和电流密度改变,当硫氮比分别为 5 : 2、5 : 5、5 : 8 时,最大功率密度分别为 1 040.06、1 560.56、605.00 mW/m^3 ,最大电流密度分别为 11 250、16 875、6 250 mA/m^3 ,最大功率密度和电流密度先上升后下降。当硫氮比为 5 : 5 时,内阻最小,最大功率密度和电流密度最高,代表实际产电性能最好。因此,在 MFC 的实际应用中,为获得较高能源回收效率和污染物去除效率,需要考虑硫氮比对反应器的影响。

2.4 微生物优势种群分析

相关研究表明,阳、阴极微生物群落结构影响电子向电极的传递效能及污染物去除效率^[23]。为进一步探究 MFC 的性能变化原因,对不同硫氮比下阳极生物膜和阴极生物膜取样,对样品进行宏基因组 16S rRNA 高通量测序分析,相关结果如图 5、图 6 所示。

图 5 中,A1、A2、A3 分别为阳极室硫氮比分别在 5 : 2、5 : 5、5 : 8 下最后一个产电周期结束时电极附着微生物样本编号。图 6 中,B1、B2、B3 分别为阴极室硫氮比在 5 : 2、5 : 5、5 : 8 下最后一个产电周期结束时电极附着微生物样本编号。

由图 5 可知,经过长期驯化,阳极 MFC 中主要包括 8 种优势微生物群落,以硫氮比为 5 : 5 为例,优势菌门和相对丰度如下:变形菌门(Proteobacteria),40.92%;浮霉菌门(Planctomyces),15.83%;放线菌门(Actinobacteria),7.07%;绿弯菌门(Chloroflexi),6.80%;拟杆菌门(Bacteroidetes),6.12%;厚壁菌门(Firmicutes),5.96%;绿菌门(Ignavibacteriae),3.21%;酸酞菌门(Acidobacteria),2.81%。

对属水平下阳极微生物群落结构进行比较分析。A1、A2、A3 中检测到的主要菌属及丰度见表 1 所列。*Chlorobaculum* 不仅可以氧化单质硫,还可以厌氧氧化中间产物^[24] $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; *Desulfobacterium* 属于厌氧菌,能够厌氧氧化单质硫和硫化物,产生能量;*Longilinea* 能够通过氧化水中的有机物参与发电^[25]; *Ignavibacterium* 是发现的新类群属,属于绿硫细菌,也能够氧化多种含硫物质,如多硫化物(S_x^{2-})、硫代硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、

亚硫酸盐(SO₃²⁻)等^[26]。因此,MFC 中阳极呈现多种产电菌和硫细菌共生的群落组成。

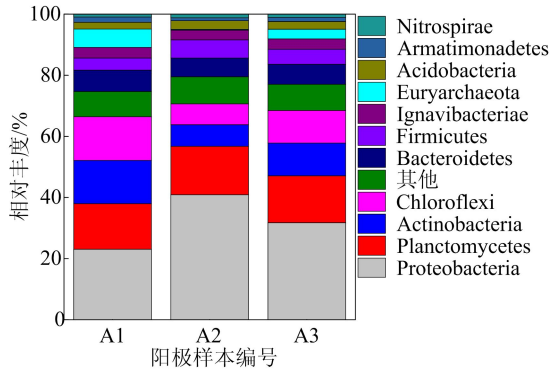


图 5 阳极样本门水平群落结构分析结果

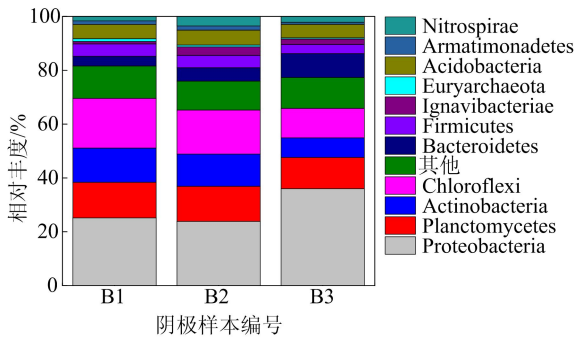


图 6 阴极样本门水平下群落结构分析结果

表 1 3 个阳极样本中主要菌属的相对丰度 %

菌属	A1	A2	A3
<i>Chlorobaculum</i>	4.61	6.22	2.90
<i>Desulfobacterium</i>	2.77	3.37	3.51
<i>Longilinea</i>	3.09	4.08	1.39
<i>Ignavibacterium</i>	2.56	2.27	2.97

由图 6 可知,经过长期驯化,阴极 MFC 中主要包括 9 种优势微生物群落,以硫氮比为 5 : 5 为例,优势菌门和相对丰度如下:变形菌门(Proteobacteria), 23.86%;绿弯菌门(Chloroflexi), 16.33%;浮霉菌门(Planctomycetes), 13.03%;放线菌门(Actinobacteria), 12.00%;酸杆菌门(Acidobacteria), 5.54%;拟杆菌门(Bacteroidetes), 4.97%;厚壁菌门(Firmicutes), 4.58%;硝化螺旋菌门(Nitrospirae), 3.55%;绿菌门(Ignavibacteriae), 3.16%。

在属水平下进行阴极微生物群落结构比较分析,能更好地理解硝酸盐对阴极微生物群落和结构的影响。B1、B2、B3 中检测到的主要菌属及丰度见表 2 所列。由表 2 可知,随着硫氮比不断增大,菌群丰度发生变化,优势菌属由 *Acidovorax*

(相对丰度 4.27%)转变为 *Azonexus*(相对丰度 5.18%),最后变成 *Longilinea*(相对丰度 6.03%)。*Acidovorax* 为食酸菌属,常出现在固相反硝化过程中^[27]; *Azonexus* 为固氮弓菌属,具有反硝化作用^[28]; *Longilinea* 为长绳菌属,是产电菌,能够利用多种碳源进行发电^[25]。此外,阴极还存在如下反硝化菌属: *Thermomonas*, 该菌参与反硝化过程,能够将硝酸盐还原成氮气^[29]; *Nitrospira*, 该菌是硝化细菌,可以将亚硝酸盐氧化成硝酸盐^[30]; *Zoogloea*, 该菌也可以还原硝酸盐^[31]; *Bacillus*, 该菌对氨氮和亚硝酸盐都有良好的去除效果^[32]。

表 2 3 个阴极样本中主要菌属的相对丰度 %

菌属	B1	B2	B3
<i>Longilinea</i>	4.25	5.09	6.03
<i>Azonexus</i>	4.07	5.18	2.88
<i>Acidovorax</i>	4.27	3.04	3.08
<i>Thermomonas</i>	3.14	3.90	2.75
<i>Nitrospira</i>	1.66	2.54	1.18
<i>Zoogloea</i>	1.08	0.94	0.70
<i>Bacillus</i>	1.10	1.07	0.90

3 结 论

本文以硫化钠(Na₂S)溶液为阳极模拟废水,以硝酸钾(KNO₃)溶液为阴极模拟废水,在阴、阳极室分别接种活性污泥菌群,当阳极液中添加的硫化物质量浓度固定为 100.00 mg/L,设置硫氮比分别为 5 : 2、5 : 5、5 : 8,构建反硝化脱氮除硫双室 MFC,得到结论如下:

(1) 硫氮比对阳极室 S²⁻ 去除的影响不大,转化率在 94% 以上; S²⁻ 转化为 SO₄²⁻-S 的生成率在 60%~80% 之间; MFC 阳极中, S²⁻ 能够被氧化成 S₀, 也会进一步氧化成更高价态的硫酸盐(SO₄²⁻-S)。硫氮比对 MFC 阴极室硝酸盐去除率和 TN 降解率影响较大; 当硫氮比为 5 : 5 时,系统中脱氮性能最佳,阴极室的硝酸盐出口液质量浓度从 100.00 mg/L 降至 8.68 mg/L, 转化率为 91.32%, 运行周期为 90 h, 平均转化速率为 24.35 mg/(L·d), 并且 TN 的转化率同样最高, 为 61.20%。

(2) 控制进水硫氮比为 5 : 5 时, 电流密度、功率密度分别为 16 875 mA/m³、1 560.56 mW/m³, 均达到最大值; 根据极化曲线斜率拟合得到硫氮比为 5 : 5 时反应器内阻最小, 电压输出平均值最

高,代表实际产电性能最好。

(3) 硫氮比影响优势菌属的菌群丰度。MFC 中阳极与降解硫化物有关的优势菌属为 *Chlorobaculum*、*Desulfobacterium* 和 *Longilinea* 等,呈现多种产电菌和硫细菌共生的群落组成;阴极菌群丰度随着硫氮比不断增大而发生变化,优势菌属由 *Acidovorax* (相对丰度 4.27%) 转变为 *Azoxenus* (相对丰度 5.18%), 最后变成 *Longilinea* (相对丰度 6.03%)。

(4) 本文试验验证了 MFC 阳、阴极分开同时处理含硫含氮废水的可行性,未来还需进一步研究在最佳硫氮比下,1 个完整产电周期(起始、中间、结束)内电极附着微生物优势种群的变化、碳刷表面微生物的生物膜形态变化、微生物优势种群对 MFC 性能改善的机理等。

[参 考 文 献]

- [1] CAI J, ZHENG P, MAHMOOD Q. Effect of cathode electron acceptors on simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal in microbial fuel cell [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(4): 947-954.
- [2] 魏炎. 微生物燃料电池的反硝化脱硫与产电研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [3] 高新昊, 江丽华, 刘兆辉, 等. 山东省农村地区地下水硝酸盐污染现状调查与评价[J]. *中国农业气象*, 2011, 32(1): 89-93.
- [4] 茹淑华, 张国印, 孙世友, 等. 河北省地下水硝酸盐污染总体状况及时空变异规律[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(5): 48-52.
- [5] HU B, YANG T Z, LIU W F, et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(11): 2411-2421.
- [6] WANG X W, ZHANG Y, ZHOU J T, et al. Regeneration of elemental sulfur in a simultaneous sulfide and nitrate removal reactor under different dissolved oxygen conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 182: 75-81.
- [7] GUO Q, HU H Y, SHI Z J, et al. Towards simultaneously removing nitrogen and sulfur by a novel process: anammox and autotrophic desulfurization-denitrification (AADD) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 207-216.
- [8] SPOSOB M, BAKKE R, DINAMARCA C. Metabolic divergence in simultaneous biological removal of nitrate and sulfide for elemental sulfur production under temperature stress[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 209-215.
- [9] DO M H, NGO H H, GUO W S, et al. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production; a mini review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 910-920.
- [10] SUN M, MU Z X, CHEN Y P, et al. Microbe-assisted sulfide oxidation in the anode of a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3372-3377.
- [11] 毛艳萍, 蔡兰坤, 张乐华, 等. 微生物燃料电池处理模拟含硫废水的初步研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(2): 105-108.
- [12] ZHANG H N, WANG H Y, YANG K, et al. Nitrate removal by a novel autotrophic denitrifier (*Microbacterium* sp.) using Fe(II) as electron donor[J]. *Annals of Microbiology*, 2015, 65: 1069-1078.
- [13] GUO J, CHENG J P, LI B B, et al. Performance and microbial community in the biocathode of microbial fuel cells under different dissolved oxygen concentrations[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 18: 824-843.
- [14] SOTRES A, CERRILLO M, VINAS M, et al. Nitrogen removal in a two-chambered microbial fuel cell: establishment of a nitrifying-denitrifying microbial community on an intermittent aerated cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 905-916.
- [15] 吕清, 张宝刚, 刘晔, 等. 微生物燃料电池同步去除硫化物及产电的对比研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, 53(3): 445-450.
- [16] 蔡靖, 郑平, 胡宝兰. 硫氮比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1506-1514.
- [17] 祁晨, 郭婧, 李蓓蓓, 等. 阴极菌群对 MFC 脱氮产电及动力学影响[J]. *工业水处理*, 2018, 38(11): 27-30.
- [18] ZHAO J Q, WU J N, LI X L, et al. The denitrification characteristics and microbial community in the cathode of an MFC with aerobic denitrification at high temperatures [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 9.
- [19] 郭昌梓, 姚佳玉, 张凤燕, 等. 硫自养反硝化燃料电池脱氮除硫及产电性能的实验研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2018, 36(4): 28-34.
- [20] JING Z, ZHANG B G, TIAN C X, et al. Simultaneous sulfide removal and electricity generation with corn stover biomass as co-substrate in microbial fuel cells [J]. *Biorenewable Technology*, 2013, 138: 198-203.
- [21] LIU H P, ZHANG B G, LIU Y, et al. Continuous bioelectricity generation with simultaneous sulfide and organics removals in an anaerobic baffled stacking microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(25): 8128-8136.
- [22] 杨金萍, 陈少华, 陈衬, 等. 双室微生物燃料电池处理硝酸盐废水[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(5): 1837-1842.
- [23] 王欣宇, 赵鑫, 梅晓雪, 等. 生物阴极 BES 降解对硝基苯酚影响因素研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2019, 51(2): 27-31.
- [24] GHOSH W, DAM B. Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulfur oxidation by taxonomically and ecologically diverse bacteria and archaea[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2009, 33(6): 999-1043.
- [25] LI X Q, MENG D L, LI J, et al. Response of soil microbial

- communities and microbial interactions to long-term heavy metal contamination[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231:908-917.
- [26] GREGERSEN L H, BRYANT D A, FRIGAARD N U. Mechanisms and evolution of oxidative sulfur metabolism in green sulfur bacteria[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2011, 2:110-116.
- [27] HILLLE A, HE M, OCHMANN C, et al. Application of two component biodegradable carriers in a particle-fixed biofilm airlift suspension reactor: development and structure of biofilms[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2009, 32:31-39.
- [28] SALAH Z B, CHARLES C J, HUMPHREYS P N, et al. Genomic insights into a novel, alkalitolerant nitrogen fixing bacteria, *Azoxexus* sp. strain ZS02[J]. *Journal of Genomics*, 2019, 7:1-6.
- [29] TROIS C, COULON F, DE COMBRET C P, et al. Effect of pine bark and compost on the biological denitrification process of non-hazardous landfill leachate; focus on the microbiology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181:1163-1169.
- [30] SEBASTIAN L, MICHAEL W, FRANK M, et al. A *Nitrospira* metagenome illuminates the physiology and evolution of globally important nitrite-oxidizing bacteria[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(30):13479-13484.
- [31] LI X M, ZHANG W, LIU T X, et al. Changes in the composition and diversity of microbial communities during anaerobic nitrate reduction and Fe(II) oxidation at circumneutral pH in paddy soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 94:70-79.
- [32] 李誉琦, 马佩钰, 刘涵, 等. 一株耐高温亚硝酸盐型反硝化细菌的鉴定及脱氮特性[J]. *生物技术通报*, 2019, 35(9):194-201.

(责任编辑 张淑艳)

(上接第 325 页)

- [10] HOLUB V, FRIDRICH J. Low-complexity features for JPEG steganalysis using undecimated DCT [J]. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 2014, 10(2):219-228.
- [11] LECUN Y, BOTTOU L, BENGIO Y, et al. Gradient-based learning applied to document recognition[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1998, 86(11):2278-2324.
- [12] ZEILER M D, FERGUS R. Visualizing and understanding convolutional networks [C]//European Conference on Computer Vision. [S. l.]:Springer, 2014:818-833.
- [13] ZENG J, TAN S, LI B, et al. Large-scale JPEG image steganalysis using hybrid deep-learning framework [J]. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 2017, 13(5):1200-1214.
- [14] QIAN Y, DONG J, WANG W, et al. Learning and transferring representations for image steganalysis using convolutional neural network[C]//2016 IEEE international conference on image processing (ICIP). [S. l.]:IEEE, 2016:2752-2756.
- [15] XU G. Deep convolutional neural network to detect J-UNIWARD[C]//Proceedings of the 5th ACM Workshop on Information Hiding and Multimedia Security. [S. l.]:ACM, 2017:67-73.
- [16] TAN S, LI B. Stacked convolutional auto-encoders for steganalysis of digital images[C]//Signal and Information Processing Association Annual Summit and Conference (APSIPA). [S. l.]:IEEE, 2014:1-4.
- [17] QIAN Y, DONG J, WANG W, et al. Deep learning for steganalysis via convolutional neural networks[C]//Media Watermarking, Security, and Forensics 2015. [S. l.]:s. n., 2015:171-180.
- [18] XU G, WU H Z, SHI Y Q. Structural design of convolutional neural networks for steganalysis[J]. *IEEE Signal Processing Letters*, 2016, 23(5):708-712.
- [19] YE J, NI J, YI Y. Deep learning hierarchical representations for image steganalysis[J]. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 2017, 12(11):2545-2557.
- [20] BOROUMAND M, CHEN M, FRIDRICH J. Deep residual network for steganalysis of digital images[J]. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, 2018, 14(5):1181-1193.
- [21] SUNDERMEYER M, SCHLÜTER R, NEY H. LSTM neural networks for language modeling[C]//Thirteenth Annual Conference of the International Speech Communication Association. [S. l.]:s. n., 2012:194-197.
- [22] SELVARAJU R R, COGSWELL M, DAS A, et al. Grad-cam: visual explanations from deep networks via gradient-based localization[C]//Proceedings of the IEEE International Conference on Computer Vision. [S. l.]:s. n., 2017:618-626.

(责任编辑 李凯)