



改性铁阳极微生物电解池中电极驱动的氨厌氧氧化

施亚雯, 熊昌勋, 秦永丽, 蒋永荣, 谢锦邦, 莫姗姗, 邱立标

(桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 广西桂林 541004)

[摘要] 在没有 NO_2^- 或短程硝化的情况下, 厌氧氨氧化菌 (AnAOB) 可以微生物电解池 (MECs) 的阳极为电子受体氧化 NH_4^+-N , 这种电极驱动型厌氧氨氧化 (E-Anammox) 可有效解决传统厌氧氨氧化 (Anammox) 电子受体 NO_2^- 供给不稳定的问题。但 MECs 系统常用的铁阳极易发生腐蚀板结, 导致电极导电能力下降、电子利用率降低。针对铁阳极易腐蚀的问题, 对普通铁阳极进行包覆改性制备改性铁阳极, 将改性铁阳极和普通铁阳极分别与 MECs 系统耦合加载于 Anammox 反应体系中, 考察了 2 个反应体系中氨氧化、系统阻抗值、微生物群落结构的变化特征。结果表明, 改性铁阳极-MECs 反应器 (R2) 对氨氧化的促进作用强于普通铁阳极-MECs 反应器 (R1), 至实验末期 (第 70 天), R1 和 R2 的 NH_4^+-N 去除速率分别为 $35.57 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 和 $76.72 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$; R1 的阻抗值由运行前期的小于 R2 增大至后期明显大于 R2; AnAOB 在 R2 中的相对丰度高于 R1, 而铁还原菌在 R1 中的相对丰度明显高于 R2。对铁阳极进行包覆制备的改性铁阳极可减缓铁腐蚀, 且在没有 NO_2^- 供给的情况下, 可作为电子受体实现氨的厌氧氧化。

[关键词] 铁阳极; 防腐; 微生物电解池; 厌氧氨氧化

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0085-07

Ammonia anaerobic oxidation driven by electrodes in a modified iron anode microbial electrolysis cells

SHI Yawen, XIONG Changxun, QIN Yongli, JIANG Yongrong, XIE Jinbang, MO Shanshan, QIU Libiao
(College of Life and Environmental Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

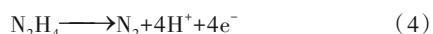
Abstract: In the absence of NO_2^- or partial nitrification, anaerobic ammonia oxidizing bacteria (AnAOB) can oxidize NH_4^+-N by using the anodes of microbial electrolytic cells (MECs) as electron acceptors. The electrodes dependent anaerobic ammonium oxidation (E-Anammox) can effectively solve the problem of unstable supply of NO_2^- which is electron acceptor in conventional anaerobic ammonium oxidation (Anammox). However, the commonly used iron anode in the MECs system is prone to corrosion slabbing, which leads to the decrease of electrode conductivity and electron utilization. To solve the corrosion problem of iron anode, the modified iron anode was prepared by coating the common iron anode. The modified iron anode and the common iron anode were loaded with the MECs in the Anammox reaction system. The changes of ammonia oxidation, system impedance value, and microbial community structure during the energized operation were investigated. The results showed that the effect of modified iron anode-MECs reactor (R2) on ammonia oxidation was stronger than that of the common iron anode-MECs reactor (R1), and the NH_4^+-N removal rates of R1 and R2 at the end of the experiment (70 d) were $35.57 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$ and $76.72 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$, respectively. The impedance value of R1 increased from less than R2 in the early stage to more than R2 in the late stage. Furthermore, the relative abundance of AnAOB in R2 was higher than that in R1, and the relative abundance of iron-reducing bacteria in R1 was significantly higher than that in R2. Thus, it can be seen that the coating modification of iron anode could slow down its corrosion and play as an electron acceptor to achieve anaerobic oxidation of ammonia in the absence of NO_2^- supply.

Key words: iron anode; corrosion protection; microbial electrolysis cells; anaerobic ammonium oxidation

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (52060004); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2021KY0204); 广西区大学生创新训练项目 (202010595230, S202110595254)

氨氮过度排放导致的水体富营养化是目前全球关注的水污染热点问题。传统的硝化反硝化工艺存在外加碳源限制、污泥产量高等问题,限制了其应用效果^[1]。近年来,厌氧氨氧化(Anammox)工艺以其污泥产量小、无需添加碳源、脱氮效率高等特点受到广泛的关注和研究,为氨氮的去除开辟了新途径^[2]。Anammox是在厌氧/缺氧环境下,厌氧氨氧化菌(AnaAOB)利用细胞内的电子受体 NO_2^- -N将 NH_4^+ -N充分氧化为 N_2 的一种生物反应。然而,大多数废水中氮的形态以 NH_4^+ -N为主,因此在应用Anammox技术之前必须先把部分 NH_4^+ -N转化为 NO_2^- -N(即短程硝化),以便为AnaAOB提供合适的基质^[3]。而短程硝化对供氧控制要求极高,易造成反应基质 NO_2^- -N的不稳定供给,从而严重限制了Anammox的实际应用^[4]。因此,迫切需要寻找一种合适的电子受体替代 NO_2^- -N以实现 NH_4^+ -N的厌氧氧化,从而减轻因氨氮引起的水体富营养化问题。

最近的研究表明,AnaAOB具有胞外电子传递能力,在没有 NO_2^- -N或短程硝化的情况下,可以微生物电解池(MECs)中的电极为电子受体实现对 NH_4^+ -N的氧化^[5],这种方式被命名为电极驱动型厌氧氨氧化(E-Anammox),总反应见式(1)。AnaAOB可利用 H_2O 解离产生的 OH^- 将 NH_4^+ 氧化为 NH_2OH [式(2)], NH_4^+ 和 NH_2OH 反应生成 N_2H_4 [式(3)], N_2H_4 进一步分解为 N_2 并释放电子转移至MECs的阳极[式(4)],阳极得到的电子再经外电路转移至阴极,与 H^+ 结合产生 H_2 [式(5)]。



与传统Anammox相比,E-Anammox在实现 NH_4^+ 的完全氧化过程中,不需要 NO_2^- 的积累,也不产生温室气体 N_2O ^[5-6]。E-Anammox可在非常低的电压(0.3~0.6 V vs. SHE)下进行,因此该过程可由风能或太阳能等可再生能源提供动力^[5,7-8],且从 NH_4^+ 氧化释放的能量还可以 H_2 的形式捕获。相比短程硝化偶联的传统Anammox,E-Anammox在节能方面更有优势。另外,其他研究者也表明在传统Anammox反应器加载MECs系统可增强AnaAOB的活性,促进AnaAOB的高度富集^[9]。由此可见,MECs系统在废

水Anammox脱氮处理过程中具有重要作用。而阳极作为MECs系统的组成部分,扮演着电子接受体的重要角色,其特性一定程度上决定了E-Anammox的整体脱氮性能^[10]。在E-Anammox的研究中,D. R. SHAW等^[5]采用了导电性好且性质稳定的石墨棒阳极,但其脱氮效率低且电极价格相对较高,一定程度上限制了工程化应用。因此,开发脱氮效率高且成本低的电极对E-Anammox的应用至关重要。

近年来,有研究者发现将廉价的铁阳极-MECs系统加载于传统Anammox反应器可通过降低氧化还原电位和电动势的方式进一步提高反应器的脱氮效率^[11]。本课题组前期将铁阳极-MECs系统加载于硫酸盐型厌氧氨氧化(S-Anammox)反应器,实现了氨氮的稳定去除,但出水硫酸盐浓度却并未降低,推测系统内可能发生了以铁阳极为电子受体的氨氧化。由此可见,廉价的铁阳极对于E-Anammox或是不错的选择。但铁阳极在电解过程中易发生腐蚀,且随着时间的累积,铁阳极腐蚀现象愈加严重,最后造成电极板结,导电能力严重下降^[12];同时,铁阳极的腐蚀会造成电子流失,电子利用率降低。基于此,本研究对铁阳极进行防腐改性,并将改性铁阳极-MECs系统加载于Anammox反应器中,通过考察反应器的脱氮效率、电化学性能、微生物群落结构的变化,研究改性铁阳极-MECs系统对厌氧氨氧化的影响,为E-Anammox的放大应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 改性铁阳极的制备

准备一根直径为13 mm、长度为13 cm的圆柱形铁棒,用砂纸打磨抛光去掉表面的氧化层。将铁粉、碳粉、凝胶材料等按照一定比例混合制备改性浆液。将改性浆液通过亚克力圆筒模具浇筑至铁棒,在室温条件下固化后,轻轻移除圆筒模具,即得改性铁阳极。相关制备方法已申请专利并获授权^[13]。

1.2 实验装置

采用2组自行设计的上流式厌氧污泥床反应器(UASB)进行实验,UASB反应器均由8 mm有机玻璃制成(包含三相分离器、反应区、布水器、取样口、出水口、排气孔等),有效容积为3.6 L,反应区通过伴热带加热,温度控制在(33±0.1)℃。以碳布为阴极、饱和甘汞电极为参比电极、普通铁阳极或改性铁阳极为阳极,通过与外接电源连接组装成普通铁阳

极-MECs系统或改性铁阳极-MECs系统。将普通铁阳极-MECs系统加载入一组UASB反应器中作为对照组,命名为R1反应器。将改性铁阳极-MECs系统加载入另一组UASB反应器中作为实验组,命名为R2反应器。实验装置如图1所示。

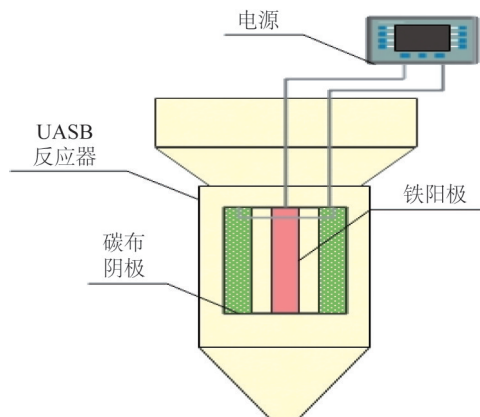


图1 MECs-UASB反应器

Fig. 1 MECs-UASB reactor

1.3 接种污泥及模拟废水

接种污泥为实验室处理实际含氮废水的Anammox污泥,污泥颜色为黄棕色,MLSS为74.364 g/L,MLVSS为15.042 g/L,MLVSS/MLSS为0.203。

人工配制模拟废水, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 由 NH_4Cl 按需提供,其他成分如下^[14]:1 250 mg/L KHCO_3 、10 mg/L KH_2PO_4 、5.6 mg/L $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、300 mg/L $\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1.0 mL/L微量元素浓缩液。微量元素浓缩液组分为:5 000 mg/L EDTA、5 000 mg/L FeSO_4 、430 mg/L $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、250 mg/L $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、990 mg/L $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、190 mg/L $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、240 mg/L $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、14 mg/L H_3BO_3 、220 mg/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、210 mg/L $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

1.4 反应器运行方式

以实验室处理实际含氮废水的Anammox污泥为种泥,设定进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为70 mg/L,不提供 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,HRT为12 h。从第1天开始分别为R1和R2反应器通0.6 V的电压,待反应器脱氮效率稳定、不再有明显上升或下降的趋势后结束实验,整个通电周期历时70 d。

1.5 测试及分析方法

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定; $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用紫外分光光度法测定;电化学指标采用CHI604E电化学工作站测定。

微生物群落结构分析:在通电运行前期I(第1天)、

后期II(第70天)分别从R1和R2反应器中取泥,其中前期污泥样品为各反应器的原始接种污泥,后期污泥样品取自阳极生物膜,并依次命名为R1-I、R2-I、R1-II、R2-II。上述污泥样品经DNA提取后送至北京诺禾致源科技有限公司进行高通量测序分析,所用引物为341F(5'-CCTACGGGRBGCASCAG-3')和806R(5'-GGACTACNNGGGTATCTAAT-3')。

2 结果与讨论

2.1 改性铁阳极的性能分析

为了解铁阳极改性后的防腐性能情况,分别以改性铁阳极和普通铁阳极为工作电极、Pt电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极,采用电化学工作站在三电极体系中测试了改性铁阳极和普通铁阳极的塔菲尔曲线,结果如图2所示。同时对塔菲尔曲线的强极化区进行拟合,结果如表1所示。

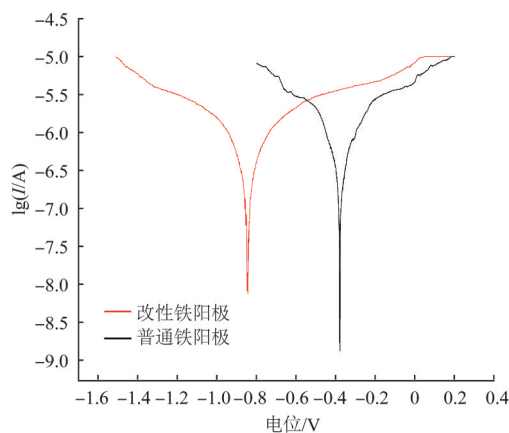


图2 改性铁阳极与普通铁阳极的塔菲尔曲线

Fig. 2 Tafel curves of modified iron anode and ordinary iron anode

表1 改性铁阳极与普通铁阳极的塔菲尔曲线参数

Table 1 Tafel parameters of modified iron anode and ordinary iron anode

阳极类型	E_{corr}/V	I_{corr}/A	β
普通铁阳极	-0.379	5.578×10^{-7}	5.719
改性铁阳极	-0.844	3.635×10^{-7}	4.969

由图2可看出,与普通铁阳极相比,改性铁阳极的腐蚀电势 E_{corr} 发生负移,且其钝化区间比普通铁阳极明显;同时,由表1可以看出,改性铁阳极的腐蚀电流 I_{corr} 比普通铁阳极小,这表明改性铁阳极的耐腐蚀性能比普通铁阳极有了明显的改善。经典的塔菲尔极化曲线理论认为,电极的极化是由于电极的反应速度跟不上电子的移动速度而造成的电荷在电

极界面的积累。电极极化度($\Delta E/\Delta I$)是极化曲线斜率的倒数,代表电极的极化倾向,亦反映了电极反应电阻的大小;极化曲线斜率越小,则极化度越高,电极的极化倾向越强,电极的反应电阻较大,电极反应速率低^[15]。从表1中塔菲尔参数可以看出,改性铁阳极的阳极极化曲线的斜率 β 比普通铁阳极低,改性铁阳极的极化度较普通铁阳极高,极化倾向较强,反应电阻较大,电极的腐蚀速率较慢,这与改性铁阳极的腐蚀电流 I_{corr} 较小相符。因此,改性铁阳极比普通铁阳极具有更强的耐腐蚀性能。

2.2 改性铁阳极-MECs对 NH_4^+-N 的氧化效果

将普通铁阳极-MECs系统和改性铁阳极-MECs系统分别加载于Anammox反应体系,通电运行70 d, NH_4^+-N 的变化情况如图3所示。

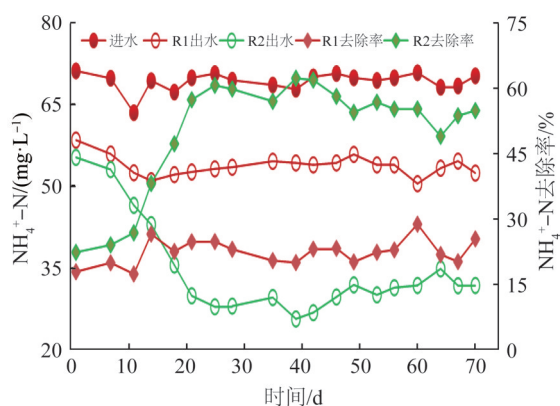


图3 NH_4^+-N 的变化情况

Fig. 3 The Changes of NH_4^+-N

从图3可以看出,相比普通铁阳极反应器R1,改性铁阳极反应器R2对 NH_4^+-N 去除有明显的促进作用。第1天时,R1和R2的出水 NH_4^+-N 分别从原水的70 mg/L降至57.37、55.21 mg/L,初始反应体系具有一定的脱氮能力,这可能是由于原接种污泥中有 NO_2^--N 残留,可实现传统Anammox;另外,AnAOB具有胞外电子传递能力,在驯化初期也可以电极为电子受体进行氨氧化^[5]。随后R1和R2出水 NH_4^+-N 逐步降低,AnAOB得到富集(详见2.4章节微生物群落结构分析),反应器脱氮性能提升。第14天时R1的出水 NH_4^+-N 降至50.93 mg/L,R2的出水 NH_4^+-N 在第25天时降至27.87 mg/L,随后R1和R2反应器均逐步趋于稳定,其中R1的出水pH稳定在 7.8 ± 0.1 ,R2出水pH稳定在 7.5 ± 0.1 ,均低于进水pH(8.0 ± 0.1),说明E-Anammox可能为产酸反

应[式(1)]。实验末期(第70天),R1和R2的出水 NH_4^+-N 分别为52.34、31.76 mg/L, NH_4^+-N 去除速率分别为35.57、76.72 mg/(L·d),R2对 NH_4^+-N 的去除效果明显优于R1,且高于其他胞外电子传递驱动的氨厌氧氧化[铁厌氧氨氧化的脱氮速率 $0.04\sim 0.06\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$]^[16];但相比于传统Anammox[以 NO_2^--N 为胞内电子受体的Anammox脱氮速率高达 $76\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$]^[17],E-Anammox的反应速率较低,后续还需优化其他反应条件,如优化电极电位、制备更大导电比表面积阳极材料、强化胞外电子转移等^[5,8]。值得注意的是,整个实验过程中R1和R2反应器出水中均未检测出 NO_2^--N ,但检测出了少量 NO_3^--N (2~4 mg/L)。但D. R. SHAW等^[5]的研究并未在体系中发现 NO_3^- 的产生,可能与其体系内菌种单一且纯度较高有关,具体反应机理还需进一步探究。

从上述实验结果可看出,至运行末期(第70天),2组反应器的 NH_4^+-N 去除效率都有一定的提高,说明通过外加电压可以明显加快脱氮微生物的新陈代谢,促进生化反应的进行,且改性铁阳极反应器去除效果更佳且较为稳定。同时,在实验过程中可以观察到反应器R1、R2中的铁阳极上均附着了一层生物膜,但R1铁阳极上有明显的黄色铁锈,且铁棒直径较R2明显减小。导致R1和R2反应器存在差别的主要原因是:外加电压加快了普通铁阳极的腐蚀,R1反应器中铁离子增多;而改性铁阳极由于受到保护而腐蚀较慢,R2铁离子产生较少。现有研究表明,在无扰动厌氧水环境中,铁的腐蚀在第9天时达到最大(总铁质量浓度为11 mg/L)^[18],而加载电压后腐蚀速度成倍增加^[12];当铁离子质量浓度由0增加到5 mg/L时,可显著增加Anammox反应器的脱氮效能^[19],超过5 mg/L时则会对Anammox污泥产生一定的毒性抑制;在近中性水溶液中,大量积累的铁离子易形成沉淀包裹在电极和微生物表面,阻碍体系内电子传递,抑制微生物生长,最终导致反应体系去除效率下降^[20]。因此,推测R1反应器的 NH_4^+-N 去除效果较差主要是由于铁阳极腐蚀造成大量铁离子积累包裹,而改性铁阳极能有效减缓铁阳极的腐蚀,故R2反应器 NH_4^+-N 去除效果较好。

2.3 改性铁阳极-MECs体系的电化学性能

在通电运行前期I(第1天)、后期II(第70天)分别采用CHI604E电化学工作站测试R1和R2反应体系的交流阻抗,结果如图4所示。

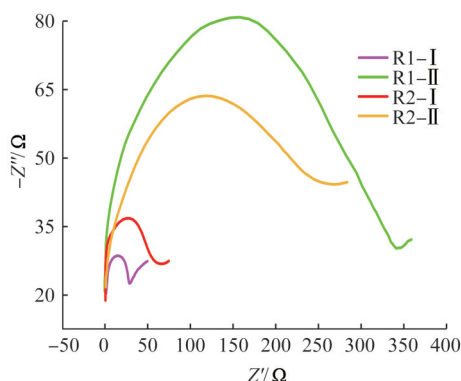


图4 反应体系的交流阻抗

Fig. 4 AC impedance diagram of reaction systems

图4中,阻抗弧的半径大小可表征电化学过程中阻抗值的大小,半径越大,阻抗值越大,电子转移过程越容易受阻。在反应器运行前期,改性铁阳极的阻抗弧半径大于普通铁阳极,这主要是由于改性材料(如凝胶材料)增大了电极的阻抗值。随着反应的进行,R1中普通铁阳极与R2中改性铁阳极的阻抗弧半径均增大,推测是由铁锈等物质的不断积累导致的。改性铁阳极阻抗弧半径小于普通铁阳极,原因是铁锈等物质在普通铁阳极表面大量积累,一定程度上造成了电极的板结。

2.4 改性铁阳极-MECs体系中微生物群落结构

在反应器通电运行前期 I (第1天)、后期 II (第70天)分别从R1和R2反应器中取泥样进行高通量测序。门分类水平下的微生物群落结构见图5。

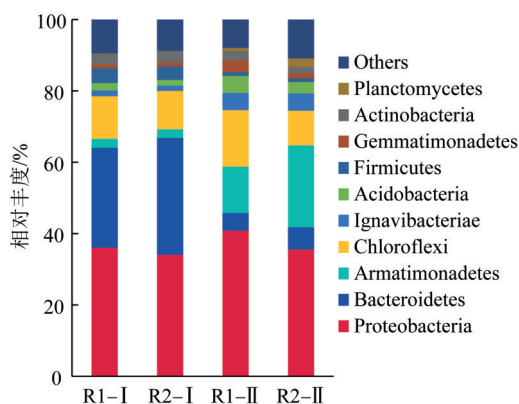


图5 样品门分类水平丰度

Fig. 5 Abundance of samples at phylum level

由图5可知,Proteobacteria、Bacteroidetes、Armatimonadetes、Chloroflexi为反应体系中最主要的门。Proteobacteria在反应体系中优势显著,相对丰度均在30%以上,与多数厌氧系统的菌群结构相似^[21],另外有研究报道氮代谢和铁代谢的相关菌属广泛分布在

Proteobacteria^[16]。通电运行前期,Proteobacteria在R1和R2中的相对丰度分别为36.05%和34.05%,运行后期分别增长至40.81%和35.53%,说明通电在一定程度上可以促进Proteobacteria的生长。Bacteroidetes在R1和R2反应器中的相对丰度随着系统的运行分别从前期的28.04%、32.79%降至后期的4.99%、6.25%,Bacteroidetes是化能有机营养菌^[22],无机及通电条件均不适合其生存。运行前期 Armatimonadetes 在2个反应器中的相对丰度均为2.5%左右,运行后期其在R1和R2反应器中的相对丰度分别升高至13.01%和22.98%;Depeng WANG等^[23]在其研究的Anammox反应器中也发现了较高丰度的Armatimonadetes,其具体的功能还有待进一步研究。Chloroflexi的微生物大多呈线状,可作为骨架益于微生物聚集^[24];运行后期,Chloroflexi在R1和R2的相对丰度分别为15.80%和9.66%。AnAOB所在的菌门Planctomycetes也在反应器内得到了富集,且在改性铁阳极体系富集的相对丰度较高。

为进一步了解反应体系的微生物作用机理,本实验对属分类水平下的微生物群落结构进行了分析,结果见图6。

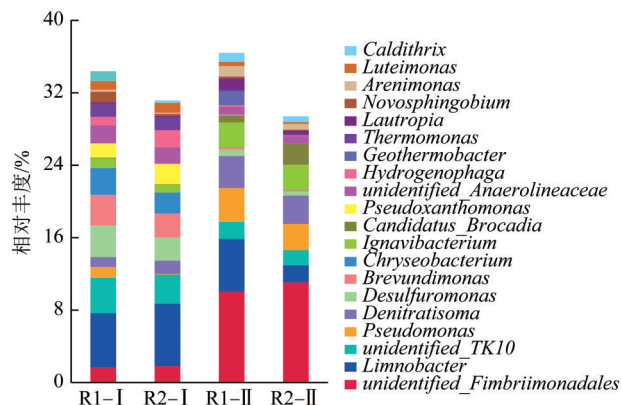


图6 样品属分类水平丰度

Fig. 6 Abundance of samples at genus level

本反应器中与脱氮相关的微生物主要有反硝化菌和AnAOB,检测到的反硝化菌主要有Denitratisoma、Pseudomonas、Pseudoxanthomonas、Thermomonas等。随着通电运行时间的延长,Denitratisoma、Pseudomonas在反应器中不断被富集,至运行后期二者在R1和R2中的相对丰度均增加至3%左右,有研究认为Pseudomonas的代谢产物可能参与了胞外电子传递^[6]。反应器中的AnAOB主要是Candidatus_Brocadia,其在R1和R2的相对丰度分别由运行前期的0.07%、0.05%增高至运行后期的0.77%、2.31%,与NH₄⁺-N的去除变化趋势一致。

有研究表明,适量的铁离子(5 mg/L)可以促进 AnAOB 的生长^[25],推测 R2 反应器改性铁阳极腐蚀产生的相对较少的铁离子在一定程度上促进了 AnAOB 的生长,故 R2 表现出相对较高的 AnAOB 丰度,从而表现出较好的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果。

反应器中还发现了铁还原菌(如 *Geothermobacter* 和 *Geobacter*),其在反应体系中可异化还原铁^[26-27],*Geothermobacter* 和 *Geobacter* 在 R1 和 R2 反应器的丰度分别由运行前期的 0.05% 和 0.03% 升高至运行后期的 1.92% 和 0.09%,运行后期时铁还原菌在 R1 中具有相对较高的丰度。R1 和 R2 反应器铁还原菌丰度存在差异的原因是:通电运行过程中, R1 反应器未改性的普通铁阳极腐蚀产生的铁离子较多,而 R2 反应器由于对铁阳极进行了防腐改性,产生的铁离子较少。同时,阳极生物膜上还发现了少量噬氢菌 *Hydrogenophaga*^[28],该菌多存在于产生 H_2 的阴极,进一步证明系统内产生了 H_2 ;推测实验中阳极和阴极间距较窄,其外层生物膜的生长会相互影响,在后续研究中还需进一步优化电极间距。另外,经过通电运行, *unidentified_Fimbriimonadales* 在 R1 和 R2 中得到了大量富集,分别从前期的 1.65% 和 1.80% 提升至后期的 10.02% 和 11.06%,说明加载电压有利于 *unidentified_Fimbriimonadales* 的生长富集,具体作用机理有待进一步探究。

2.5 改性铁阳极-MECs 系统的氨厌氧氧化机理

相比传统 Anammox,在没有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 或短程硝化的情况下, E-Anammox 中的 AnAOB 可以 MECs 中的阳极为电子受体来氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,解决了目前 Anammox 工艺应用受限的关键问题—— $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 供给不稳定。本实验中改性铁阳极-MECs 反应器 R2 对氨氧化的促进作用强于普通铁阳极-MECs 反应器 R1,且在适量铁离子的作用下, AnAOB 在 R2 中的相对丰度明显高于 R1。由此可见,在没有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 供给的情况下,体系内可能发生了 AnAOB 以改性铁阳极为电子受体将 NH_4^+ 氧化为 N_2 的反应,该过程中产生 H^+ 并释放电子,电子通过直接接触或介体介导等方式转移至阳极,阳极再将电子经外电路转移至阴极,在阴极电子可与 H^+ 结合生成 H_2 , H_2 的存在可促进噬氢菌的生长。具体作用过程如图 7 所示。

3 结论

(1) 针对 MECs 的普通铁阳极容易腐蚀板结的

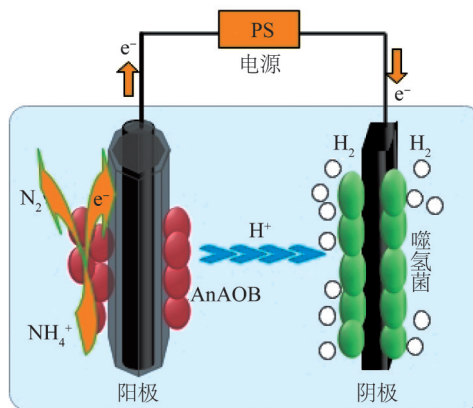


图 7 改性铁阳极-MECs 中电极驱动的氨厌氧氧化机理

Fig. 7 Mechanism of E-Anammox in modified iron anode-MECs

问题,对铁阳极进行包覆改性后,其腐蚀电流 I_{corr} 比普通铁阳极小,耐腐蚀性有明显改善。

(2) 将普通铁阳极-MECs 和改性铁阳极-MECs 系统分别加载于 Anammox 反应体系,改性铁阳极反应器 R2 对氨氧化的促进作用强于普通铁阳极反应器 R1。至实验末期(第 70 天)时, R1 和 R2 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率分别为 35.57 mg/(L·d) 和 76.72 mg/(L·d)。在没有 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 供给的情况下, MECs 系统可实现以改性铁阳极为电子受体的氨厌氧氧化。

(3) 通电运行 70 d 后, R1 和 R2 反应器中的 AnAOB 相对丰度呈上升趋势,且 R2 的相对丰度明显高于 R1,改性铁阳极-MECs 系统在一定程度上可促进 AnAOB 的富集生长。

参考文献

- [1] LU Jiayuan, WANG Xuemeng, LIU Houqi, et al. Optimizing operation of municipal wastewater treatment plants in China: The remaining barriers and future implications[J]. Environment International, 2019, 129: 273-278.
- [2] LOTTI T, VAN DER STAR W R L, KLEEREBEZEM R, et al. The effect of nitrite inhibition on the anammox process[J]. Water Research, 2012, 46(8): 2559-2569.
- [3] VAN DER STAR W R L, ABMA W R, BLOMMERS D, et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam[J]. Water Research, 2007, 41(18): 4149-4163.
- [4] CAI Fangrui, LEI Lirong, LI Youming. Rapid start-up of single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification (SNAP) process in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) inoculated with conventional activated sludge[J]. International Biodegradation & Biodegradation, 2020, 147: 104877.
- [5] SHAW D R, ALI M, KATURI K P, et al. Extracellular electron transfer-dependent anaerobic oxidation of ammonium by anammox

- bacteria[J]. *Nature Communications*, 2020, 11:2058.
- [6] ZHAO Juntao, LI Feng, CAO Yingxiu, et al. Microbial extracellular electron transfer and strategies for engineering electroactive micro-organisms[J]. *Biotechnology Advances*, 2021, 53:107682.
- [7] KATURI K P, KALATHIL S, RAGAB A, et al. Dual-function electrocatalytic and macroporous hollow-fiber cathode for converting waste streams to valuable resources using microbial electrochemical systems[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26):1707072.
- [8] WANG Bo, LIU Wenzong, ZHANG Yifeng, et al. Intermittent electro field regulated mutualistic inter species electron transfer away from the electrodes for bioenergy recovery from wastewater[J]. *Water Research*, 2020, 185:116238.
- [9] YIN Xin, QIAO Sen, ZHOU Jiti, et al. Using three-bio-electrode reactor to enhance the activity of anammox biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196:376-382.
- [10] 张佳瑶, 廖承美, 王祺, 等. 微生物电解池处理厨余垃圾液化液同步资源化产氢[J]. *工业水处理*, 2022, 42(6):59-66.
- ZHANG Jiayao, LIAO Chengmei, WANG Qi, et al. Microbial electrolysis cell treating liquefied kitchen waste with simultaneously resourceful hydrogen production[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(6):59-66.
- [11] ZHANG Jingxin, ZHANG Yaobin, LI Yang, et al. Enhancement of nitrogen removal in a novel anammox reactor packed with Fe electrode[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:102-108.
- [12] 万莉, 邹义龙, 弓晓峰, 等. 电增强零价铁强化厌氧氨氧化处理高氮养猪废水[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8):1302-1310.
- WAN Li, ZOU Yilong, GONG Xiaofeng, et al. Electrical field and zero-valent iron-enhanced anaerobic ammonium oxidation for the treatment of high-nitrogen swine wastewater[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(8):1302-1310.
- [13] 蒋永荣, 秦永丽, 谢锦邦, 等. 一种微生物电解池阳极用电极棒及其制备方法: CN109256566B[P]. 2021-03-26.
- [14] QIN Yongli, WEI Qiaoyan, ZHANG Yuanyuan, et al. Nitrogen removal from ammonium-and sulfate-rich wastewater in an upflow anaerobic sludge bed reactor: Performance and microbial community structure[J]. *Ecotoxicology*, 2021, 30(8):1719-1730.
- [15] 李荻. 电化学原理[M]. 3版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008:136-137.
- LI Di. Principles of electrochemistry [M]. 3rd edition. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008, 136-137.
- [16] CAO Jie, LI Ning, JIANG Jin, et al. Activated carbon as an insoluble electron shuttle to enhance the anaerobic ammonium oxidation coupled with Fe(III) reduction process[J]. *Environmental Research*, 2022, 204:111972.
- [17] TANG Chongjian, ZHENG Ping, WANG Caihua, et al. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge[J]. *Water Research*, 2011, 45(1):135-144.
- [18] 孙佳玉. 在无扰动厌氧水环境中纳米零价铁的腐蚀过程研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- SUN Jiayu. Study on corrosion process of nano zero-valent iron in undisturbed anaerobic water environment[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018.
- [19] 李祥, 黄勇, 巫川, 等. Fe²⁺和Fe³⁺对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(11):4224-4229.
- LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, et al. Effect of Fe²⁺ and Fe³⁺ on the activity of ANAMMOX[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11):4224-4229.
- [20] 张文静, 黄勇, 毕贞, 等. ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性[J]. *环境科学*, 2019, 40(7):3201-3207.
- ZHANG Wenjing, HUANG Yong, BI Zhen, et al. Stability of ZVI-dependent autotrophic denitrification by ANAMMOX bacteria[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(7):3201-3207.
- [21] LIU Jianbo, ZHANG Panyue, LI Haibo, et al. Denitrification of landfill leachate under different hydraulic retention time in a two-stage anoxic/oxic combined membrane bioreactor process: Performances and bacterial community [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250:110-116.
- [22] HILL V R, KAHLER A M, JOTHIKUMAR N, et al. Multistate evaluation of an ultrafiltration-based procedure for simultaneous recovery of enteric microbes in 100-liter tap water samples[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73(13):4218-4225.
- [23] WANG Depeng, LI Tong, HUANG Kailong, et al. Roles and correlations of functional bacteria and genes in the start-up of simultaneous anammox and denitrification system for enhanced nitrogen removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655:1355-1363.
- [24] BOVIO P, CABEZAS A, ETCHEBEHERE C. Preliminary analysis of Chloroflexi populations in full-scale UASB methanogenic reactors[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2019, 126(2):667-683.
- [25] 毛念佳, 嵇鸿民, 许柯, 等. 铁离子对厌氧氨氧化污泥富集培养的影响[J]. *净水技术*, 2018, 37(1):22-29.
- MAO Nianjia, JI Hongmin, XU Ke, et al. Effect of ferric iron on enrichment cultivation process of anammox sludge[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(1):22-29.
- [26] CHEN Zheng, ZHANG Yaxian, LUO Qingliu, et al. Maghemite(γ -Fe₂O₃) nanoparticles enhance dissimilatory ferrihydrite reduction by *Geobacter sulfurreducens*: Impacts on iron mineralogical change and bacterial interactions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78:193-203.
- [27] TULLY B, SAVALIA P, ABUYEN K, et al. Genome sequence of *Geothermobacter* sp. strain EPR-M, a deep-sea hydrothermal vent iron reducer[J]. *Genome Announcements*, 2017, 5(23). DOI:10.1128/genomea.00424-17.
- [28] KÄMPFER P, SCHULZE R, JÄCKEL U, et al. *Hydrogenophaga defluvii* sp. nov. and *Hydrogenophaga atypica* sp. nov., isolated from activated sludge[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2005, 55(1):341-344.
- [作者简介] 施亚雯(2000—)。E-mail:726947371@qq.com。通讯作者: 秦永丽, 硕士, 助理研究员。E-mail: qinyongli0318@sina.com。
- [收稿日期] 2022-04-15(修改稿)