

纳米 Fe_3O_4 对沼液 MFC 产电特性 与有机物降解的影响

李思煜^{1,2}, 张全国³, 王芳^{1,2*}, 邸璐^{1,2}, 张德俐^{1,2},
张志萍³, 易维明^{1,2}, 付鹏^{1,2*}

(1. 山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255000; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心, 山东 淄博 255000; 3. 农业部农村可再生能源新材料与装备重点实验室 河南农业大学, 河南 郑州 450002)

摘要: 为了提高微生物燃料电池 (MFC) 对沼液中有有机质的降解和产电效率, 将纳米 Fe_3O_4 与 MFC 结合, 考察了纳米 Fe_3O_4 以 Fe_3O_4 @生物炭和 Fe_3O_4 @碳毡两种不同介入方式对 MFC 性能的影响。结果表明, 两种方式均可成功启动 MFC, 且产电效率远高于无纳米 Fe_3O_4 介入的空白实验, 最高电压分别为 699 和 707 mV, 最高电压持续时间均可长达 10 d。 Fe_3O_4 @碳毡与 Fe_3O_4 @生物炭介入下, MFC 最大功率密度分别为 700 和 578 mW/m^2 , 比未使用纳米 Fe_3O_4 的 MFC 提高了 43% 和 31%。将 Fe_3O_4 @碳毡作为阳极电极得到的化学需氧量 (COD) 降解率最高, 为 51.76%; 直接投加 Fe_3O_4 @生物炭对 NH_4^+-N 的降解影响最大, 投加 Fe_3O_4 @生物炭后 NH_4^+-N 含量由 (6800.14±57.86) mg/L 降至 (689.14±37.29) mg/L , NH_4^+-N 降解率达到 89.87%。纳米 Fe_3O_4 参与的 MFC 微生物群落结构合理, 两种介入方式均刺激了主要水解细菌梭菌纲 (*Clostridia*) 的生长富集。随着纳米 Fe_3O_4 的位置变化, *Clostridia* 的相对丰度在以 Fe_3O_4 @生物炭和 Fe_3O_4 @碳毡介入的 MFC 中分别达到 61.11%、50.98%。二者的电活性细菌中 β -变形菌纲 (*Betaproteobacteria*) 含量最高, 并且在反应后碳毡上发现了反硝化细菌芽孢八叠球菌属 (*Sporosarcina*)。

关键词: 沼液; MFC; 纳米 Fe_3O_4 ; 有机物降解; 菌群结构; 水处理技术

中图分类号: X703; TM911.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2762-10

Effect of nano- Fe_3O_4 on electrical production characteristics and organic degradation of methane MFC

LI Siyu^{1,2}, ZHANG Quanguo³, WANG Fang^{1,2*}, DI Lu^{1,2}, ZHANG Deli^{1,2},
ZHANG Zhiping³, YI Weiming^{1,2}, FU Peng^{1,2*}

(1. College of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China; 2. Shandong Research Center of Engineering & Technology for Clean Energy, Zibo 255000, Shandong, China; 3. Key Laboratory of New Materials and Facilities for Rural Renewable Energy of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: In order to improve the organic matter degradation in biogas slurry and electricity production of microbial fuel cell (MFC), nano- Fe_3O_4 was combined with MFC via two different intervention methods by loading nano- Fe_3O_4 on anode carbon felt (Fe_3O_4 @carbon felt) and loading nano- Fe_3O_4 on biochar (Fe_3O_4 @biochar) into the anode chamber. The influence of these two intervention methods on the performance of MFCs were investigated. The results showed that MFC could be started by both methods, and exhibited much higher electrogeneration efficiency compared with MFC without nano- Fe_3O_4 intervention.

收稿日期: 2022-11-29; 定用日期: 2023-05-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221098

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFE0206600); 国家自然科学基金项目 (52206225, 52130610, 52106258); 山东省高等学校“青创科技支持计划”项目 (2021KJ097)

作者简介: 李思煜 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: lsy_0125@qq.com。联系人: 王芳 (1987—), 女, 副教授, E-mail: waterfall0711@sdu.edu.cn; 付鹏 (1981—), 男, 教授, E-mail: fupsklcc@126.com。

The MFC treated with Fe₃O₄ showed maximum voltage of 699 and 707 mV, respectively, with the maximum voltage lasted up to 10 d. The maximum power density was increased by 43% in the Fe₃O₄@carbon felt (700 mW/m²) and 31% in the Fe₃O₄@biochar (578 mW/m²) in comparison to that MFC without Fe₃O₄ nanoparticles. The highest chemical oxygen demand (COD) degradation rate (51.76%) was obtained using Fe₃O₄@carbon felt as anode electrode. Direct application of Fe₃O₄@biochar showed the greatest effect on the degradation of NH₄⁺-N, with degradation rate of 89.87%, the NH₄⁺-N decreased from (6800.14±57.86) mg/L to (689.14±37.29) mg/L after the application of Fe₃O₄@biochar. The microbial community structure of the MFC with the participation of nano-Fe₃O₄ tended to be rationalized. Both participation methods stimulated the growth of the main hydrolytic bacteria (*Clostridia*). With the position of nano-Fe₃O₄ changing, the relative abundance of *Clostridia* in the MFC with Fe₃O₄@biochar directly inputting into the anode chamber and the MFC with Fe₃O₄@carbon felt as anode electrode reached to 61.11% and 50.98%, respectively. Both had the highest content of *Betaproteobacteria* in electroactivation and denitrifying bacteria *Sporosarcina* was found on the post-reaction carbon felt.

Key words: biogas; MFC; nano-Fe₃O₄; organic degradation; colony structure; water treatment technology

随着中国畜禽养殖业的快速发展, 畜禽粪便产生量逐年上升, 如果不经处理直接排放至环境中容易造成污染, 导致环境恶化^[1-2]。畜禽粪便中含有大量的有机物、丰富的氮磷钾^[3]等物质, 是农业可持续发展的宝贵资源。除了堆肥和制成饲料的方法外, 应用较多的是厌氧发酵制备生物天然气。因此, 近年来大批大型沼气工程应运而生。但是畜禽粪污沼气工程除了产生沼气外, 还会存在大量沼液。沼液中仍具有较高含量的有机物、氨氮等, 储存过程中一旦防渗措施不妥当, 容易渗入地表对土壤及地下水构成威胁^[4], 同时储存过程中还会产生大量温室气体, 造成大气污染。所以, 如何妥善处理沼液成为沼气工程发展中所关注的焦点。

随着对废水深度处理及二次利用的研究, 人们开始认识到废水处理不应只满足于对其中污染物的减量与达标排放, 而应进一步变废为宝, 实现废水的资源化利用^[5]。微生物燃料电池 (MFC) 是一种利用微生物分解复杂有机物并且产生电能的装置, 既可以处理有机废水又能达到能量转化的目的。目前的研究中, 已经有多种废水作为基质参与到 MFC 的产电过程。例如, 焦燕等^[2]利用牛粪混合液作为 MFC 的基质, 可以实现长期、高效、稳定地产电, 其第 70 d 的电池开路电压、内阻、最高功率密度可分别达到 0.874 V、22.1 Ω 和 14.1 W/m³。HASHMI 等^[6]以酿酒酵母作生物催化剂, 利用 MFC 生物辅助处理有害废液, 最大功率密度为 71.12 mW/m², 最大电压为 830 mV, 而且出水化学需氧量 (COD) 降解率高达 94%。但目前利用 MFC 处理有机废水, 处理效率不高, 产电电压、功率密度及库仑效率较低, 可应用性较差。

为了提高 MFC 对废水中有机质的降解效率和产电效率, 考虑在 MFC 装置中加入某种介质。Fe₃O₄ 中含有 Fe²⁺和 Fe³⁺, 两种离子在 Fe₃O₄ 八面体位置

上无序地排列, 所以电子可以在 Fe₃O₄ 内部发生转移, 使其成为一种良好的电导体, 具有优良的电导性^[7]。PENG 等^[8]提到, MFC 中纳米 Fe₃O₄ 作为胞外电子和电容的启动体, 有利于提高阳极的瞬态电荷存储, 同时提高电池的功率性能。但是单独将纳米 Fe₃O₄ 置于 MFC 中易发生团聚流失等问题。生物炭有着丰富的多孔结构, 将纳米 Fe₃O₄ 负载于生物炭表面, Fe₃O₄ 纳米颗粒排列紧密、结构完整, 得到具有磁性的 Fe₃O₄@生物炭, 且依然具有很好的导电性。另外, 生物炭的氧化还原活性官能团可以加速 MFC 微生物之间的电子传递, 多孔结构为微生物提供更多附着位点, 在反应过程中与微生物和有机物可以更大限度地接触, 促进 MFC 消耗有机物以及产电。与纳米 Fe₃O₄ 结合后, 铁离子同时为参与厌氧氨氧化反应的微生物提供所必需的营养物质^[9], 提高厌氧氨氧化除氮性能。反应结束后, 利用磁分离技术将 Fe₃O₄@生物炭分离回收, 避免对环境造成再次污染。PENG 等^[10]将 Fe₃O₄ 与活性炭的混合物滚压到不锈钢网上制得电极, 并对此电极进行电化学测试, 测得最大功率密度 [(809±5) mW/m²] 比不锈钢网阳极 [(664±17) mW/m²] 高 22%, 而且塔菲尔动力学实验表明, Fe₃O₄ 改性的阳极在动力学上更有利。因此推测, Fe₃O₄@生物炭可以促进 MFC 的反应过程, 提高 MFC 的最大功率密度。此外, 将纳米 Fe₃O₄ 直接涂覆于阳极反应材料 (Fe₃O₄@碳毡) 上, 通过将纳米 Fe₃O₄ 与电极材料粘结固定的方式, 使纳米 Fe₃O₄ 与碳毡直接接触, 纳米 Fe₃O₄ 特殊的球状结构可以多角度为与微生物接触提供更多活性位点^[11], 促进微生物在碳毡生长富集, 有利于生物膜的形成, 强化 MFC 电子传递效率与有机物降解速率。

基于此, 本研究通过将 Fe₃O₄@碳毡作为阳极电极和直接向阳极室投加 Fe₃O₄@生物炭两种方式, 实现纳米 Fe₃O₄ 与 MFC 相结合, 探究纳米 Fe₃O₄ 介入

方式对以沼液为阳极底物的 MFC 有机物降解效率和产电特性的影响规律。通过对 COD 等有机物降解、产电特性及阳极室微生物菌群结构 3 方面的对比分析,研究两种不同的纳米 Fe_3O_4 颗粒介入方式对沼液 MFC 运行的影响规律,并重点分析了纳米 Fe_3O_4 介导对沼液中氨氮等污染物降解转化的促进机制,为进一步提高沼液 MFC 整体性能及未来对沼液处理的应用提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙酮、乙酸钠、无水乙醇、 NaHCO_3 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 NH_4Cl 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 烟台远东精细化工有限公司; NaCl 、 K_2HPO_4 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; KH_2PO_4 , AR, 天津市光复科技发展有限公司; Na_2HPO_4 , AR, 天津市大茂化学试剂厂; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、二水合柠檬酸三钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KCl , AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 , AR, 佛山西陇化工有限公司; ZnCl_2 , AR, 天津市永大化学试剂有限公司; Na_2MoO_4 , AR, 天津市化学试剂四厂凯达化工厂; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二胺四乙酸(EDTA)、铁氰化钾, AR, 天津奥普升化工有限公司; 聚四氟乙烯浓缩分散液(质量分数 60%), 上海易恩化学技术有限公司; Nafion 117 膜, 美国 DuPont 公司; 碳毡, 碳能科技股份有限公司; TritonX-100, 北京伊塔生物科技有限公司; Omega 试剂盒, 北京雅安达生物技术有限公司。

BPX-272 电热恒温培养箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; LC-DMS-H 磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; DZ-2BC 真空干燥箱, 河北豪威电气设备科技有限公司; GSL-1700X 立式反应炉, 合肥科晶材料技术有限公司; WZEM250 双联平行高压消解罐, 五洲鼎创(北京)科技有限公司; VSM7404 振动样品强磁计, 美国 Lake Shore 公司; USB-6008 多通道数据采集卡, 美国 National Instruments 公司; ZX21 型直流多值电阻器, 天水长城电工仪器有限责任公司; LY-4DA 多参数水质测定仪, 青岛绿宇环保科技有限公司; K9806 全自动凯氏定氮仪, 济南海能仪器股份有限公司。

1.2 MFC 构型与材料准备

本研究共设计 3 组对比实验: 第 1 组 MFC (ML1) 以鸡粪发酵液为阳极底物、碳毡作电极, 为空白对照实验; 第 2 组 MFC (ML2) 以鸡粪发酵液为阳极底物、 Fe_3O_4 @碳毡作阳极电极; 第 3 组 MFC (ML3) 以投加 Fe_3O_4 @生物炭的鸡粪发酵液为

阳极底物、碳毡为作阳极电极。

实验采用双室结构 MFC, 主体由有机玻璃构成, 利用硅胶垫和法兰密封连接, 阳极室和阴极室均为 $8\text{ cm} \times 8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 的正方体, 上面及侧面分别留有小孔, 便于进气和排液^[12], 双室之间由质子交换膜^[13](厚度为 $183\text{ }\mu\text{m}$) 连接。阴阳极电极材料均选用 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 正方形规格碳毡, 使用前在通风橱内对碳毡预处理(放入丙酮溶液中浸泡 5 h 后使用超纯水多次洗涤), 静置通风过夜, 放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 5 h, 取出放入干燥皿中备用。阴阳极固定碳毡后由钛丝连接构成回路, 外部接有 $1000\text{ }\Omega$ 的恒定电阻。

MFC 阳极底物为鸡粪发酵液, 实验前将鸡粪发酵液经 200 目纱布过滤。为 MFC 提供微生物的活性污泥(接种物)取自山东理工大学河沟污水^[12], 接种物体积占反应器总体积的 35%。实验前将河沟污水和金属盐培养液按 5:3 的体积比混合均匀, 在适宜微生物生长的 $32\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中将接种物培养 6 d。金属盐培养液^[14]成分主要包括: NaCl (8800 mg/L)、 NaHCO_3 (3000 mg/L)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (330 mg/L)、 CaCl_2 (275 mg/L)、 KH_2PO_4 (14 mg/L)、 K_2HPO_4 (21 mg/L)、 Na_2HPO_4 (56 mg/L)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 mg/L)、 NH_4Cl (3.1 mg/L)、 KCl (2 mg/L)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mg/L)、 ZnCl_2 (1 mg/L)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mg/L)、 H_3BO_3 (0.1 mg/L)、 Na_2MoO_4 (0.25 mg/L)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 mg/L)、EDTA (1 mg/L)。阴极室溶液为 50 mmol/L 的铁氰化钾溶液^[15], 作为阴极电子受体。本实验于 (32 ± 1) $^\circ\text{C}$ 的电热恒温培养箱中进行。

1.3 Fe_3O_4 纳米颗粒制备与负载

为了尽可能地避免颗粒团聚, 本研究采用溶剂热法^[16]制备纳米 Fe_3O_4 颗粒。称取 3.9 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 120 mL 乙二醇中, 同时磁力加热 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌至形成均一的咖啡色溶液, 再加入 6.0 g 乙酸钠和 1.5 g 二水合柠檬酸三钠, 待磁力加热 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌混合均匀后超声混合 30 min , 此时溶液颜色变为深咖色, 然后置于 250 mL 高压消解罐中, 高压消解罐加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 8 h ^[17]。加热结束后自然冷却至室温取出所得黑色液体, 静置 12 h , 用 150 mL 无水乙醇洗涤 3 次, 再用 150 mL 超纯水洗涤 3 次, 边洗涤边抽滤, 然后在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h , 得到黑色的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 密封保存于自封袋中待用。

将 0.5 g Fe_3O_4 纳米颗粒加入 4 mL 质量分数为 30% 的聚四氟乙烯浓缩分散液中, 用玻璃棒搅拌均匀, 再超声搅拌 $40\sim 60\text{ min}$, 然后均匀涂抹在碳毡表面^[18], 将涂覆后的碳毡于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中保

持 10 h, 制得 Fe₃O₄@碳毡电极。

1.4 Fe₃O₄@生物炭的制备

不同热解温度的生物炭表面官能团存在明显差异, 理化性质^[19]与热稳定性也有较大差别, 550 °C 热解温度下得到的生物炭^[20]抗氧化性与热稳定性较高, 并且通过电化学分析发现, 550 °C 时生物炭电子传递能力^[21]达到最大值。所以, 为了使 Fe₃O₄@生物炭介入下的 MFC 产电及有机物降解效果最好, 选择在 550 °C 条件下制备生物炭。将粉碎后的玉米秸秆 105 °C 烘 12 h 后过 80 目筛, 然后放置于立式反应炉中, 温度设置为 550 °C, N₂ 气氛条件下保持 2 h, 温度降至 60 °C 以下后取出样品, 得到黑色生物炭。将生物炭加入 1.3 节所述超声后深咖色溶液中, 搅拌均匀, 然后转移到高压消解罐中, 200 °C 保持 8 h。冷却取出后处理方式同 1.3 节, 得到 Fe₃O₄@生物炭, 其在 MFC 实验中添加量为 1 g/L。

1.5 分析方法

1.5.1 Fe₃O₄@碳毡与 Fe₃O₄@生物炭的理化特性分析

对纳米 Fe₃O₄ 负载前后的碳毡及生物炭进行 SEM 表征, 分析观察样品形貌变化, 同时通过 EDS 测试观察样品表面 Fe 元素分布情况。利用振动样品磁强计对 Fe₃O₄@生物炭做磁性能检测。通过磁分离技术收集 MFC 反应后的 Fe₃O₄@生物炭并称量, 与投加量作差比较, 探究 Fe₃O₄@生物炭的可回收性。对生物炭与 Fe₃O₄@生物炭作 BET 表征, 测定并分析二者的比表面积、总孔体积及粒径分布。

1.5.2 产电特性分析

本研究主要对 MFC 功率密度曲线、极化曲线、内阻及库仑效率进行分析。组建好的 MFC 放入电热恒温培养箱后, 由多通道数据采集卡每隔 2 min 对其电压信号进行采集^[15]。当电压信号升高至稳定时, 通过外接负载电阻 (从 10000 Ω 调至 10 Ω)^[22], 获得极化曲线和功率密度曲线, 即通过欧姆定律计算得到对应的一系列电流密度及功率密度, 对电流密度和电压作图得到极化曲线, 斜率视为 MFC 反应器的内阻, 对电流密度和功率密度作图得到功率密度曲线, 最高点即为系统的最大功率密度。按文献^[15]方法通过库仑效率考察阳极电子回收效率。

1.5.3 有机物降解分析

COD 是反映水样中还原性物质多少的参数, 用来判断水样污染程度。本研究利用多参数水质测定仪, 采用重铬酸钾法^[15]测定反应前后沼液的 COD 含量, 利用全自动凯氏定氮仪测定反应前后沼液中 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 与 NO₂⁻-N 含量, 进而分析 MFC 对沼液中 COD 和 NH₄⁺-N 的降解情况及沼液中 NH₄⁺-N 的转化情况。

1.5.4 微生物群落分析

利用 Illumina Miseq 测序技术^[23]分析反应后出

料液与碳毡的微生物群落分布, 空白对照组阳极碳毡记为 MS1, Fe₃O₄@碳毡作阳极记为 MS2, 投加 Fe₃O₄@生物炭的阳极室碳毡记为 MS3。测序之前对样品进行预处理: 先采用离心法将反应后 MFC 出料液样品中单位体积内的少量细菌富集, 取 4 mL 已富集细菌的反应后 MFC 出料液作为样品, 分 2 次加入灭菌的 2 mL 离心管中, 10000 r/min 室温离心 3 min, 用移液枪吸出上层液体并弃置, 倒置 2 mL 管于吸水纸上 1 min, 直至没有液体流出, 得到 MFC 反应后出料液的 DNA 待测样品; 反应后固体碳毡样品已经对细菌有了很好的富集, 为了使碳毡表面及内部的菌群能更好地与 TritonX-100 裂解液接触, 使更多的细胞壁破裂释放 DNA, 取适量反应后固体碳毡样品, 经液氮冷冻 15~30 min 后, 在组织破碎机中进行破碎, 液氮冷冻后难以破碎的碳毡使用无菌剪刀将其剪碎后加入 TritonX-100 裂解液, 再进行常温破碎。利用 Omega 试剂盒提取 DNA, 进行样本质检检测 DNA 的完整性, 然后进行 PCR 扩增与 DNA 纯化, 将得到的样品利用 Illumina MiSeq 平台测序并与数据库进行匹配分析。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄@碳毡与 Fe₃O₄@生物炭的理化特性分析

未处理碳毡、生物炭、Fe₃O₄@生物炭和反应前后 Fe₃O₄@碳毡的 SEM 图以及 Fe₃O₄@碳毡和 Fe₃O₄@生物炭的 EDS 图见图 1。对图 1 中 SEM 及 EDS 图分析发现, 未经处理的碳毡 (图 1a) 由碳纤维缠绕组成, 表面光滑, 涂覆纳米 Fe₃O₄ 后的碳毡的碳纤维被球状纳米 Fe₃O₄ 包裹 (图 1b), 其中丝状物质即为起到黏连作用的聚四氟乙烯。通过 EDS 图也清晰看出 Fe 元素在碳纤维上广泛分布 (图 1g), 即成功制得 Fe₃O₄@碳毡。由秸秆制备的生物炭结构清晰 (图 1c), 外部多为层状、片状结构, 内部多孔状结构有序排列, 经纳米 Fe₃O₄ 负载后 (图 1d), 生物炭表面和内部均出现颗粒大小均匀的球状物质, 在图 1h~j Fe₃O₄@生物炭的 EDS 图中也可以清晰看出, Fe 元素大面积聚集在生物炭上, 成功制得 Fe₃O₄@生物炭。对 3 个循环周期后 Fe₃O₄@碳毡的涂覆状态进行分析, 图 1e~f 分别为反应后 Fe₃O₄@碳毡不同位置的 SEM 图, 在图 1e~f 中清晰看出 3 个循环实验后利用聚四氟乙烯涂覆的 Fe₃O₄@碳毡出现了脱落现象, 而且部分出现了严重脱落, 后续实验将会对纳米 Fe₃O₄ 负载碳毡的方式进一步展开研究。

磁化曲线可反映磁性物质的主要磁特性, Fe₃O₄@生物炭的磁化曲线如图 2 所示。由图 2 可知,

随着磁场强度的增强, Fe_3O_4 @生物炭的磁化曲线由快速增大变化至缓慢增大, 当磁场强度为 0 时, 曲线上几乎没有剩余磁化强度和矫顽力, 证明 Fe_3O_4 @生物炭具有超顺磁性^[24]。反应后, 将投加的 Fe_3O_4 @生物炭通过磁分离技术从出料液中收集并称量, 与投加量作差比较后发现, 绝大部分 Fe_3O_4 @生物炭被收集, 回收率达到 87.71%。

生物炭与 Fe_3O_4 @生物炭的 BET 表征结果如表

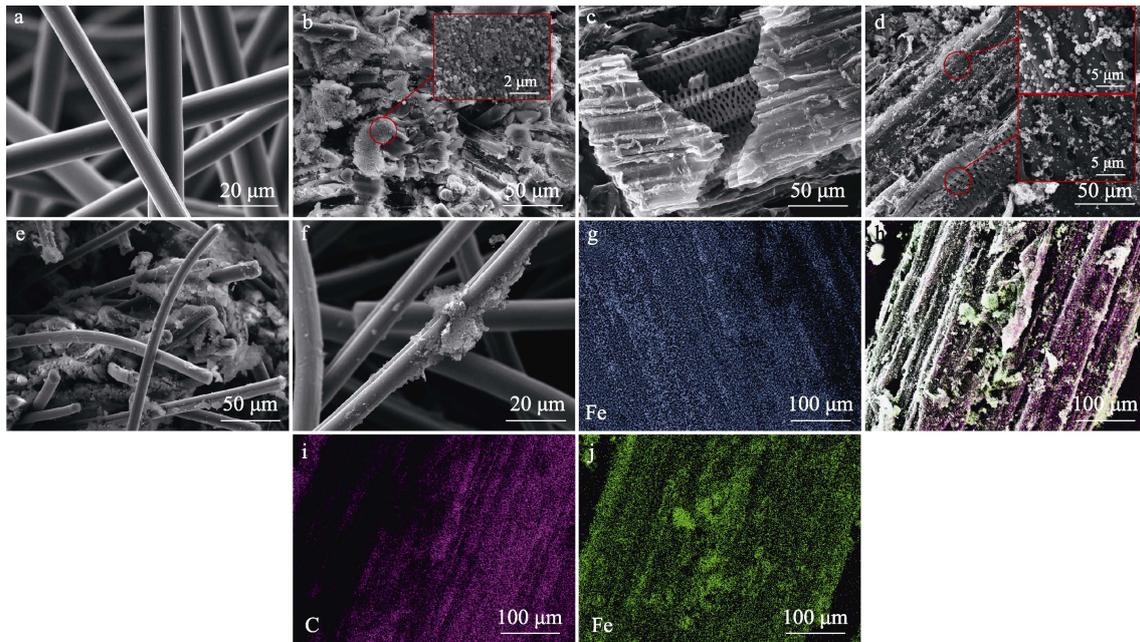


图 1 未处理碳毡 (a)、 Fe_3O_4 @碳毡 (b)、生物炭 (c)、 Fe_3O_4 @生物炭 (d)、反应后的 Fe_3O_4 @碳毡 (e、f) 的 SEM 图和 Fe_3O_4 @碳毡 (g)、 Fe_3O_4 @生物炭 (h~j) 的 EDS 图

Fig. 1 SEM images of untreated carbon felt (a), Fe_3O_4 @carbon felt (b), biochar (c), Fe_3O_4 @biochar (d), Fe_3O_4 @carbon felt after reaction (e,f) and EDS images of Fe_3O_4 @carbon felt (g), Fe_3O_4 @biochar (h~j)

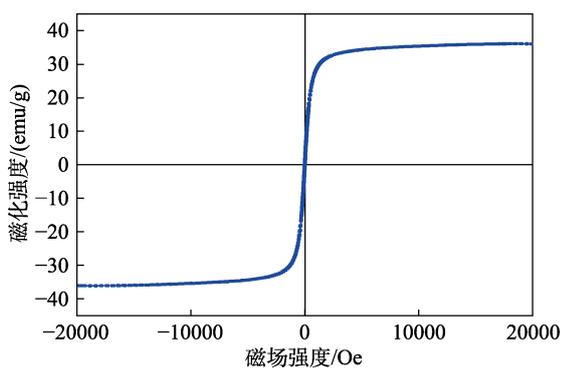


图 2 Fe_3O_4 @生物炭的磁化曲线

Fig. 2 Magnetization curve of Fe_3O_4 @biochar

表 1 生物炭与 Fe_3O_4 @生物炭的孔隙结构
Table 1 Pore structure of biochar and Fe_3O_4 @biochar

	比表面积/(m^2/g)	总孔体积/(cm^3/g)	平均孔径/nm
生物炭	77.76	0.099	5.06
Fe_3O_4 @生物炭	59.22	0.071	5.07

2.2 产电特性分析

3 组 MFC 的产电趋势如图 3 所示。

1 所示。通过对比分析发现, 经纳米 Fe_3O_4 负载后的生物炭的比表面积和总孔体积与未经纳米 Fe_3O_4 负载的生物炭相比分别减小了 23.84%和 28.28%, 但负载前后平均孔径几乎没有变化。猜测负载的纳米 Fe_3O_4 填充了生物炭部分微孔结构, 但未对大孔、中孔造成明显影响, 在反应过程中生物炭的大孔、中孔处于疏通状态, 纳米 Fe_3O_4 的负载几乎不会对此疏通行为产生影响。

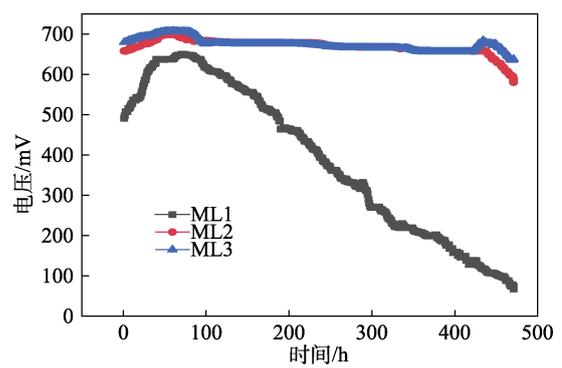


图 3 3 组 MFC 的产电趋势

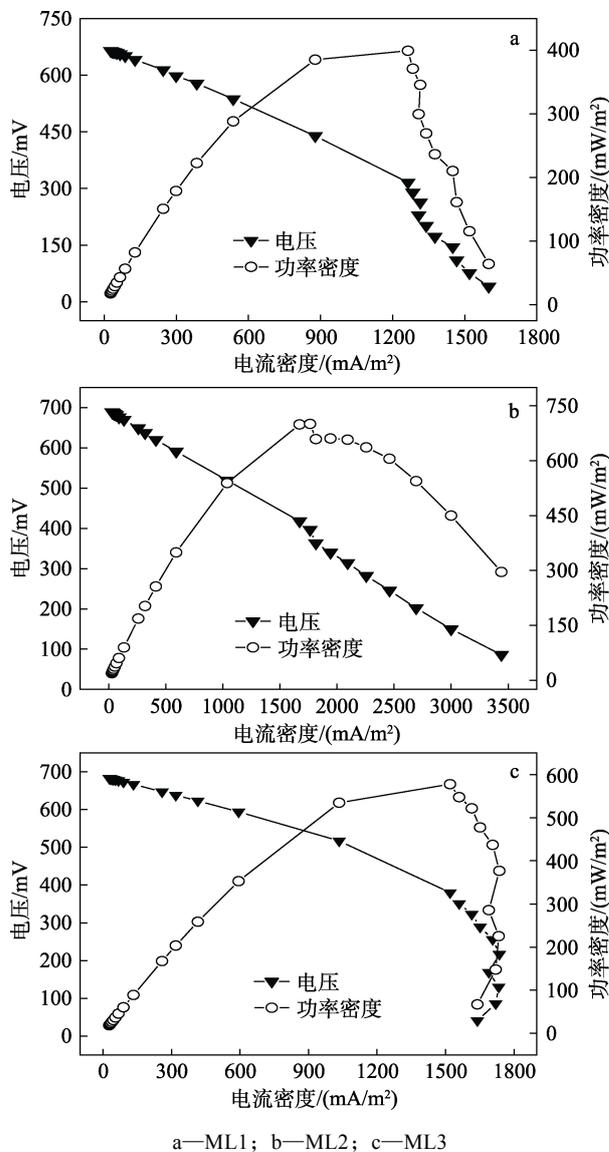
Fig. 3 Trend of power production of three groups of MFC

对图 3 分析可以发现, 启动开始阶段, 3 组 MFC 均为正常启动状态, 且输出电压均逐渐增大, 说明在 MFC 启动之前已经成功驯化微生物, 完成了产电微生物的富集。ML1 在启动 72 h 后电压达到最大值 650 mV, 在持续约 15 h 后呈现逐渐下降的趋势, 电压峰值持续时间较短, 稳定性较差。随着时间的推移, 猜测反应过程中 ML1 的内阻逐渐增大, 导致电

子转移能力变差, 不足以支撑 ML1 进行稳定的电子传递活动, 电压持续降低, 直到 471 h 后结束实验。ML2 和 ML3 均在运行 60 h 后电压达到最大, 分别为 699 和 707 mV, 最高电压持续时间均可长达 10 d, 之后两组的电压值均出现短暂的下降趋势。在启动 85 h 后 ML2 的电压达到几乎稳定的状态, 438 h 后电压出现了快速下降趋势, ML3 的电压在启动 97 h 后达到稳定状态, 423 h 时电压稍有上升后呈现稳定下降趋势, 而此时 ML1 电压值已经降至 200 mV 以下。从 3 组电池趋势对比来看, ML2 和 ML3 比 ML1 启动时间更快, 产生的电压值更高且持续时间更长, 证明纳米 Fe_3O_4 的介入可以有效促进 MFC 的电子传递, 缩短启动时间, 并且纳米 Fe_3O_4 能与产电菌协同作用延长产电时间。纳米 Fe_3O_4 的两种介入方式对总体产电趋势的影响差别不大, ML2 在时间上先于 ML3 达到电压最大值, 但数值上低于 ML3 的最大电压值, 将 Fe_3O_4 @碳毡作为阳极电极参与的 MFC 反应启动时间更短, 而 Fe_3O_4 @生物炭的加入可以使 MFC 产生更高的电压。

MFC 运行稳定后, 利用改变电阻法^[22]测得 3 组 MFC 的极化曲线及功率密度如图 4 所示。库仑效率是电池电子回收效率的量化指标。通过分析图 4 发现, ML3 的库仑效率最高, 为 8.03%, ML2 库仑效率为 6.53%, ML1 的库仑效率最低, 为 5.10%, 证明纳米 Fe_3O_4 可以提高 MFC 阳极室电子回收效率, 并且以投加 Fe_3O_4 @生物炭的方式介入阳极反应的沼液 MFC 电子回收效率最高。外接负载电阻降到 100 Ω 时, ML1 获得最大功率密度 399 mW/m^2 (图 4a), 负载电阻由 1000 Ω 降至 100 Ω 的过程 ML1 的电压基本呈线性变化, 此线性变化阶段为欧姆极化过程, ML1 内阻为 95 Ω 。当负载电阻调节到小于 100 Ω 之后, ML1 的电压出现不稳定且无规律的急速下降状态, 证明仅依靠胞外电子传递的方式导电不足以支撑 MFC 应对有机物含量复杂的鸡粪发酵液产电过程。ML2 在负载电阻 90 Ω 时获得最大功率密度 700 mW/m^2 (图 4b), 不同于另外两组 MFC 的是, ML2 整个产电过程大致分为两段欧姆极化过程, 在外接负载电阻降至 80 Ω 时, ML2 电压突然下降, 之后进入另一段欧姆极化区, 这两段过程 ML2 的内阻相差不大, 分别为 72 和 74 Ω , 证明将纳米 Fe_3O_4 负载于碳毡后, ML2 的导电稳定性有了一定提升, 并且纳米 Fe_3O_4 与附着在碳毡上的产电微生物相互作用产生持续导电行为。当负载电阻为 100 Ω 时, ML3 获得最大功率密度 578 mW/m^2 (图 4c), 比 ML1 提高了 31%, 低于 ML2 的最大功率密度, 但 ML3 欧姆极化区的内阻仅为 63 Ω 。这可能是由于生物炭的氧化还原活性官

能团加速了 MFC 微生物与纳米 Fe_3O_4 之间的电子传递, 纳米 Fe_3O_4 多孔结构为微生物提供了更多附着位点^[11], 减小了 ML3 的反应内阻, 更有利于 Fe_3O_4 @生物炭参与 MFC 整个产电过程。



a—ML1; b—ML2; c—ML3

图 4 3 组 MFC 的极化曲线与功率密度

Fig. 4 Polarization curves and power density plots of three MFC

2.3 有机物降解分析

沼液中 COD 含量及 MFC 阳极沼液 COD 降解率如图 5a 所示。COD 的浓度变化是衡量沼液中有有机物降解的关键, 与实验室制备的 MFC 运行模拟废水基质不同, 鸡粪发酵液的有机组分更加复杂, 其中鸡粪发酵液的 COD 含量为 (22220 ± 573.4) mg/L 。反应 17 d 后, ML1 和 ML3 的 COD 降解率分别为 45.45% 和 42.03%, 证明以投加 Fe_3O_4 @生物炭的方式介入 MFC 阳极室反应虽然促进了电子传递过程, 但对 COD 的降解效果不显著。而反应后 ML2 的 COD 含量为 (10720 ± 406.6) mg/L , COD 降解率

达到 51.76%，在 3 组 MFC 中降解率相对较高，猜测 Fe_3O_4 @碳毡作为阳极电极除了提高产电效果外，碳毡表面形成的生物膜与纳米 Fe_3O_4 协同作用，吸引微生物富集，促进 COD 降解，但降解率仍稍低于部分文献中报道的研究处理废水的 MFC。例如：WANG 等^[25]利用实验室合成废水研究温度对 MFC 的影响，在 35 °C 时，出水 COD 残留量为 247.78 mg/L，COD 降解率最高为 73.98%；MIRAN 等^[26]评估了含多壁碳纳米管（MWCNT）废水的 MFC 性能，其中 COD 降解率高达 84.7%。不同于成分比较单一的废水，鸡粪发酵液组分相对复杂，难降解有机质较多。所以，猜测本研究 COD 降解率较低与鸡粪发酵液中含有较多难降解有机组分有关。

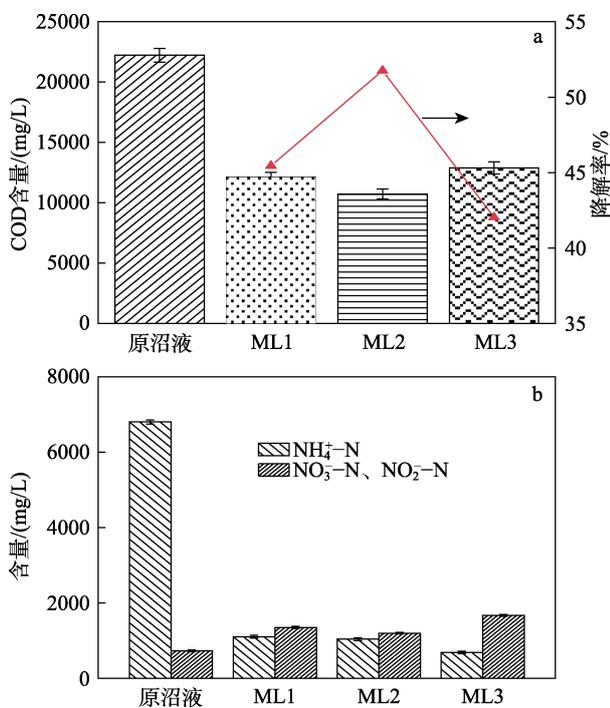


图 5 沼液中 COD 含量及 MFC 阳极沼液的 COD 降解率 (a) 和沼液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量 (b)
Fig. 5 COD content in the digestate and COD degradation rate of MFC anode digestate (a) and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ content in the digestate (b)

沼液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量及其在 MFC 阳极中的变化情况如图 5b 所示。氮在沼液中通常以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的形式存在， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量高低代表了沼液中含氮有机物的降解水平以及微生物对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化情况。如图 5b 所示，反应 17 d 后，ML1 和 ML2 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量相当，分别为 (1107±39.29) mg/L (降解率 83.72%)、(1041.43±41.14) mg/L (降解率 84.69%)，ML3 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量最低，由 (6800.14±57.86) mg/L 降至 (689.14±37.29) mg/L， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降解率达到 89.87%。证明利用 MFC 处理鸡粪发酵液可以有效地降低鸡粪发酵液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量，MFC

中 Fe_3O_4 @生物炭的介入更大程度地促进了鸡粪发酵液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解。在阳极室厌氧环境中，反应后 ML3 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量最高，从开始的 (731.57±23.86) mg/L 增大到 (1670.15±27.33) mg/L，与反应前基质相比增加了 56%。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 理论上应在 MFC 阳极室反硝化菌^[27]的作用下生成 N_2 ，但在本次实验中反应后 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 值增大，猜测阳极室发生的厌氧氨氧化反应较弱，或在前期加入进料液时未对 MFC 反应器进行排空气处理导致阳极室存在少量 O_2 ，而且反应过程中进行取样工作时使得少量 O_2 进入了阳极室，MFC 发生了部分硝化反应，这为后续实验中 MFC 构型改进提供了思路。

2.4 MFC 阳极菌群分析

为了研究 MFC 阳极底物和阳极碳毡的微生物群落分布情况及 MFC 降解污染物的潜在功能，根据微生物不同的相似度水平对所有序列进行聚类划分后，对 97% 相似水平下的操作分类单元 (OTU) 采用高通量测序技术进行分析^[25]。

反应后 MFC 阳极出料液及碳毡的微生物群落稀释性曲线如图 6 所示。从图 6 可看出，随着测序数据量的增加，所有样本曲线均增大直至趋于平缓^[28]，说明测序数据量足够，可以支撑分析微生物群落结构。

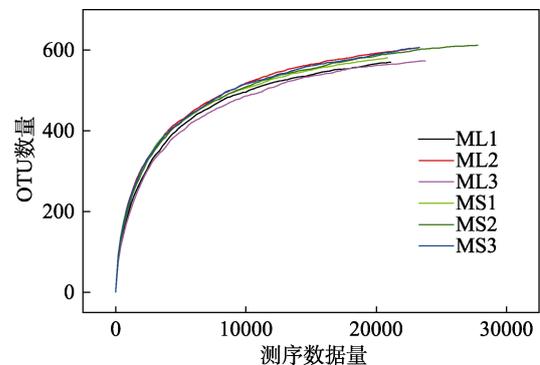


图 6 反应后出料液及碳毡的微生物群落稀释性曲线
Fig. 6 Dilutability curves of microbial communities in the post-reaction effluent and carbon felt

反应后出料液及碳毡的微生物群落多样性指数如表 2 所示，利用不同指数分析微生物群落的丰度和多样性。表 2 显示，反应后 3 组 MFC 阳极碳毡生物膜的微生物 OTU 数均高于阳极反应底物，其中 ML2 和 MS2 的 OTU 数均为最高。通过 Ace 和 Chao 分析可以看出，ML2 和 MS3 的物种总数最高，证明纳米 Fe_3O_4 在鸡粪发酵液作为基质的 MFC 产电过程中可以富集更多种类的微生物。Shannon 和 Simpson 指数用来估算样品中微生物的多样性^[29]，ML2 和 MS1 的 Shannon 指数最高，但 ML1 和 MS1 的 Simpson 指数最低，说明无纳米 Fe_3O_4 介入的空白实验菌群多样性最高，纳米 Fe_3O_4 的介入降低了 MFC 群落结构的多样性，使某些特定菌群数量提高。

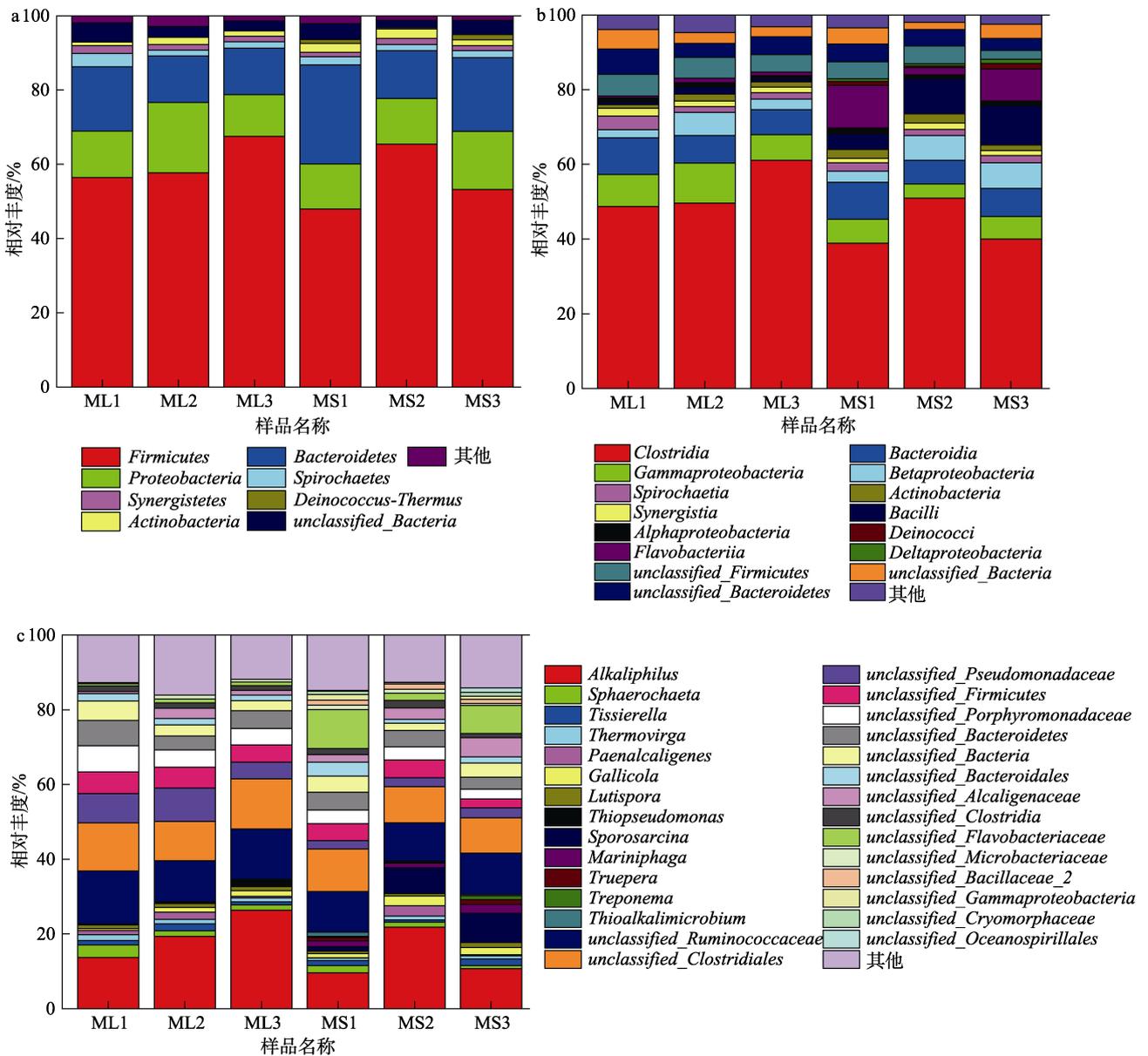
表 2 反应后出料液及碳毡的微生物群落多样性指数
Table 2 Microbial community diversity indices of reacted effluent and carbon felts

样品	Seq num ^①	OTUs ^②	Ace ^③	Chao ^④	Shannon ^⑤	Simpson ^⑥
ML1	56345	570	623.08	618.46	4.50	0.027
ML2	62156	606	658.58	672.75	4.55	0.032
ML3	56827	573	613.10	607.69	4.19	0.054
MS1	62573	581	631.01	652.67	4.82	0.021
MS2	77223	612	649.65	648.51	4.49	0.035
MS3	67311	606	660.50	664.14	4.67	0.027

①样本的优质序列数; ②样本聚类得到的 OTU 数目; ③、④计算群落分布丰度的指数; ⑤、⑥估算样品中微生物分布多样性的指数。

反应后出料液与碳毡的微生物群落结构分布如

图 7 所示, 为了进一步分析反应后出料液阳极底物和阳极碳毡微生物群落结构差异, 基于门、纲和属进行分类分析。图 7b 结果表明, 反应后出料液与碳毡的微生物菌纲种类存在细小的差距, 碳毡上优势菌纲比反应后出料液多了异常球菌纲 (*Deinococci*) 和 δ -变形菌纲 (*Deltaproteobacteria*), 其他功能菌纲大致相似, 包括梭菌纲、 γ -变形菌纲 (*Gammaproteobacteria*)、拟杆菌纲 (*Bacteroidia*)、 β -变形菌纲、螺旋体菌纲 (*Spirochaetia*)、互营养菌纲 (*Synergistia*)、放线菌纲 (*Actinobacteria*)、芽孢杆菌纲 (*Bacilli*)、 α -变形菌纲 (*Alphaproteobacteria*)、黄杆菌纲 (*Flavobacteriia*) 10 个优势纲。



a—以菌门分类; b—以菌纲分类; c—以菌属分类

图 7 反应后出料液与碳毡的微生物群落结构分布

Fig. 7 Distribution of microbial community structure between reacted effluent and carbon felt

其中,梭菌纲和芽孢杆菌纲属于厚壁菌门(*Firmicutes*),结合绝对丰度分析,梭菌纲的数量在 3 组 MFC 中均为占比最高的菌纲,梭菌纲可以在厌氧环境下将有机物分解为小分子物质^[30],属于水解细菌,梭菌纲的相对丰度在 ML1、ML2、ML3 的微生物中分别占比 48.75%、49.60%、61.11%,在 MS1、MS2、MS3 上梭菌纲相对丰度分别占比 38.88%、50.98%、40.04%。结合绝对丰度值发现,ML3 和 ML2 中梭菌纲数量相近且均远高于空白组,证明将 Fe₃O₄@生物炭投加在 MFC 阳极室溶液中和将 Fe₃O₄@碳毡作为 MFC 阳极电极两种纳米 Fe₃O₄ 介入方式都有效促进了阳极室水解细菌的生长富集,而且梭菌纲富集生长的位置随着纳米 Fe₃O₄ 存在位置的变化而变化,两种纳米 Fe₃O₄ 介入方式结果均促进了沼液 MFC 有机物的水解,从而为 MFC 提供了更多电子,与本文 2.1 节处分析的纳米 Fe₃O₄ 介入后 MFC 产电性能提高的结果一致。拟杆菌纲和黄杆菌纲属于拟杆菌门(*Bacteroidetes*),拟杆菌门也属于水解细菌,能将有机污染物(如碳水化合物和蛋白质)降解为小分子,使得拟杆菌门广泛存在于水环境和活性污泥中^[31]。其中,拟杆菌纲主要起到降解大分子多糖、纤维素等的作用^[30]。结合相对丰度与绝对丰度值发现,拟杆菌纲在 ML1 (9.84%) 和 MS1 (9.91%) 的微生物中数量占比最高,在 ML2 (7.36%)、MS2 (6.32%)、ML3 (6.68%) 及 MS3 (7.51%) 的微生物中数量占比偏低,说明纳米 Fe₃O₄ 不论是以 Fe₃O₄@碳毡作为 MFC 阳极电极还是向 MFC 阳极室中投加 Fe₃O₄@生物炭的介入方式参与本实验的 MFC 产电过程,都会抑制拟杆菌纲的生长。

γ -变形菌纲、 β -变形菌纲、 α -变形菌纲和 δ -变形菌纲属于变形菌门(*Proteobacteria*)(图 7a),研究证实 γ -变形菌纲和 β -变形菌纲属于电活化细菌^[32],在电子传递过程中发挥着很大作用。结合样品相对丰度和绝对丰度值,ML2 和 MS2 的 β -变形菌纲数量在各自微生物组成中占比最高,其次是 ML3 和 MS3,证明纳米 Fe₃O₄ 的介入促进了部分微生物参与产电过程,尤其是以 Fe₃O₄@碳毡作为 MFC 阳极电极的方式介入沼液 MFC 反应,碳毡表面形成的生物膜与纳米 Fe₃O₄ 协同作用富集电活化细菌,增强了电活化菌纲 β -变形菌纲在 MFC 反应中的电子传递行为;纳米 Fe₃O₄ 与部分电活化细菌间相互作用行为较弱,例如: γ -变形菌纲在电池 ML3 和碳毡 MS2 各自微生物组成中数量分别占比最低。 δ -变形菌纲在阳极碳毡上数量较多,尤其是 MS2 和 MS3,推测 δ -变形菌纲属于电活性细菌,并在碳毡上参与了电子传递过程。此外,地杆菌属(*Geobacter*)等典型的电活化细菌和专性厌氧菌在本次实验中并未

发现,猜测可能是阳极室的空气暴露或扩散阻碍了它们生长,或者它们在系统中被更有能力的细菌所淘汰^[31]。

螺旋体菌纲属于螺旋体门(*Spirochaetes*),常出现于厌氧发酵系统中^[33],说明鸡粪发酵液携带螺旋体菌纲进入了 MFC 阳极,并且螺旋体菌纲在 MFC 阳极室厌氧环境下继续生长。经过对菌属分析发现(图 7c),芽孢八叠球菌属在 MS2 和 MS3 中相对丰度占比很高,芽孢八叠球菌属属于芽孢杆菌纲,可以将硝酸盐还原成亚硝酸盐,在反硝化过程氮的转化部分起到非常重要的作用,可见纳米 Fe₃O₄ 可以有效地刺激反硝化菌在碳毡上生长富集并发挥氮转化作用。但 WANG 等^[25]在文献中提到的红假单胞菌属(*Rhodospseudomonas*)、热单胞菌属(*Thermomonas*)、荸荇杆菌(*Diaphorobacter*)等反硝化细菌在本实验 MFC 阳极室中未发现,猜测可能是鸡粪发酵液的有机成分复杂或者是 MFC 接种物使用不同所致。反应结束后,实验过程中对阳极室取样时进入的少量 O₂ 早已消耗殆尽,所以在对反应后阳极室碳毡及出料液的微生物分析时并未发现硝化细菌。

3 结论

(1) 通过将 Fe₃O₄@碳毡作为 MFC 阳极电极和将 Fe₃O₄@生物炭直接投加于 MFC 阳极室探究纳米 Fe₃O₄ 对以鸡粪发酵液为基质的沼液 MFC 的影响。研究发现,两种纳米 Fe₃O₄ 介入方式下的 MFC 产电最高值分别达到 699 和 707 mV,最大功率密度分别为 700 和 578 mW/m²,比无纳米 Fe₃O₄ 介入的空白 MFC 实验提高了 43%和 31%。

(2) 通过对有机物降解分析发现,将 Fe₃O₄@碳毡用作阳极碳毡的 MFC 的 COD 降解率最高,达到 51.76%,反应后 3 组 MFC 的 NH₄⁺-N 含量均大幅度降低,降解率都在 80%以上,而且投加 Fe₃O₄@生物炭的 MFC 中 NO₃⁻-N 与 NO₂⁻-N 含量最高,反应结束后 NO₃⁻-N 与 NO₂⁻-N 含量从开始的(731.57±23.86) mg/L 增大到了(1670.15±27.33) mg/L,与反应前基质相比含量增加了 56%。

(3) 对 MFC 阳极室反应后出料液和阳极碳毡微生物测序分析可知,纳米 Fe₃O₄ 介入下的 MFC 菌群结构合理,富集了主要功能细菌梭菌纲、 β -变形菌纲、芽孢八叠球菌属,纳米 Fe₃O₄ 对沼液 MFC 产电性能提高和有机成分降解均发挥了不同程度的促进作用。其中,主要的水解细菌梭菌纲在直接投加 Fe₃O₄@生物炭的 ML3 和将 Fe₃O₄@碳毡作为阳极电极的 MS2 中数量占比最高;ML2 和 ML3 中电活化菌 β -变形菌纲数量占比最高,是 ML2 和 ML3 产电

效率提高的主要原因; 纳米 Fe₃O₄ 有效刺激了芽孢八叠球菌属在阳极碳毡上的生长, 促进 MFC 阳极室发生反硝化作用, 为 MFC 用于高氨氮有机废水处理提供了理论支撑。

参考文献:

- [1] ZHANG D (张丹), PENG S (彭双), WANG D Q (王丹青), *et al.* Dynamics of antibiotic resistance genes during biodigestion of chicken and pig manure[J]. *Environmental Science (环境科学)*: 2023, 44(3): 1780-1791.
- [2] JIAO Y (焦燕), ZHANG G D (张国栋), ZHAO Q L (赵庆良). Long-term operational stability study of microbial fuel cell with cow dung mixture[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2014, 35(5): 1981-1987.
- [3] SAMORAJ M, MIRONIUK M, IZYDORCZYK G, *et al.* The challenges and perspectives for anaerobic digestion of animal waste and fertilizer application of the digestate[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133799.
- [4] ZHANG M H, GAO D W. Microwave-enhanced advanced oxidation process of biogas slurry from cow manure anaerobic digester[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(12): 1846-1852.
- [5] LI W Y (李文英), PENG Z P (彭智平), YU J H (于俊红), *et al.* Characteristics and risk evaluation of wastewater pollution from typical intensive pig farms in the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2013, 34(10): 3963-3968.
- [6] HASHMI Z, JATOI A S, AZIZ S, *et al.* Bio-assisted treatment of hazardous spent wash *via* microbial fuel cell. *Environmental friendly approach*[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, (2): 1-9.
- [7] BUSCH M, MEHAR V, MERTE L R, *et al.* Adsorption of NO on Fe₃O₄ (111)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 693: 84-87.
- [8] PENG X H, YU H B, AI L N, *et al.* Time behavior and capacitance analysis of nano-Fe₃O₄ added microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144: 689-692.
- [9] AN T Y, CHANG Y F, XIE J X, *et al.* Deciphering physicochemical properties and enhanced microbial electron transfer capacity by magnetic biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127894.
- [10] PENG X H, YU H B, WANG X, *et al.* Enhanced performance and capacitance behavior of anode by rolling Fe₃O₄ into activated carbon in microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 450-453.
- [11] LIU Q, YANG Y, MEI X, *et al.* Response of the microbial community structure of biofilms to ferric iron in microbial fuel cells[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631: 695-701.
- [12] WANG F (王芳), ZHANG D L (张德俐), CHEN M (陈梅), *et al.* Study of electricity production and organic matter degradation characteristics of methane microbial fuel cell[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2019, 35(9): 206-213.
- [13] HICKNER M A, HERRING A M, COUGHLIN E B. Anion exchange membranes: Current status and moving forward[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51(24): 1727-1735.
- [14] LOGAN B E, MURANO C, SCOTT K, *et al.* Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 942-952.
- [15] WANG F, ZHANG D L, SHEN X L, *et al.* Synchronously electricity generation and degradation of biogas slurry using microbial fuel cell[J]. *Renewable Energy*, 2019, 142: 158-166.
- [16] LI Y, HAN Q L, YAO Y, *et al.* Comparative study of yttria-stabilized zirconia synthesis by co-precipitation and solvothermal methods[J]. *Journal of the Minerals*, 2019, 71(11): 3806-3813.
- [17] YING F (应方), XU S S (许珊珊), XU Y B (许燕冰), *et al.* Electrochemical degradation of hygromycin catalyzed by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2022, 28(4): 12-21.
- [18] SUN Y (孙扬), LIU W P (刘维平), XU J (徐杰). Effect of anode modification on microbial fuel cell power production and wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2020, 46(10): 39-43, 49.
- [19] CHEN M (陈梅), WANG F (王芳), ZHANG D L (张德俐), *et al.* Effect of structural properties of biochar on the adsorption characteristics of ammonia nitrogen[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2019, 40(12): 5421-5429.
- [20] DI L, ZHANG Q G, WANG F, *et al.* Effect of nano-Fe₃O₄ biochar on anaerobic digestion of chicken manure under high ammonia nitrogen concentration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 375: 134107.
- [21] ZHANG B P, ZHOU S F, ZHOU L H, *et al.* Pyrolysis temperature-dependent electron transfer capacities of dissolved organic matters derived from wheat straw biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133895.
- [22] LIANG P (梁鹏), FAN M Z (范明志), CAO X X (曹效鑫), *et al.* Composition and measurement of apparent internal resistance of microbial fuel cells[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2007, 28(8): 1894-1898.
- [23] KRAKOVÁ L, ŠOLTYS K, BUDIŠ J, *et al.* Investigation of bacterial and archaeal communities: novel protocols using modern sequencing by Illumina MiSeq and traditional DGGE-cloning[J]. *Extremophiles: Life Under Extreme Conditions*, 2016, 20(5): 795-808.
- [24] BHUSSHAN B, GUPTA V, KOTNALA S. Development of magnetic-biochar nano-composite: assessment of its physico-chemical properties[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 26: 3271-3274.
- [25] WANG S, ZHAO J Q, LIU S, *et al.* Effect of temperature on nitrogen removal and electricity generation of a dual-chamber microbial fuel cell[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(8): 1-13.
- [26] MIRAN W, NAWAZ M, JANG J, *et al.* Effect of wastewater containing multi-walled carbon nanotubes on dual-chamber microbial fuel cell performance[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(94): 91314-91319.
- [27] LIU Y F (刘远峰), WANG L (王乐), ZHANG X L (张秀玲), *et al.* Microbial fuel cell treatment of acetone and ammonia nitrogen wastewater and simultaneous electricity production performance [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 187-193.
- [28] BELL T H, CAMILLONE N, ABRAM K, *et al.* Hydrocarbon substrate richness impacts microbial abundance, microbiome composition, and hydrocarbon loss[J]. *Applied Soil Ecology*, 2021, 165: 104015.
- [29] LIU Z D, HE Y H, SHEN R X, *et al.* Performance and microbial community of carbon nanotube fixed-bed microbial fuel cell continuously fed with hydrothermal liquefied cornstalk biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 294-301.
- [30] WUCHTER C, BANNING E, MINCER T J, *et al.* Microbial diversity and methanogenic activity of Antrim Shale formation waters from recently fractured wells[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, 4: 367.
- [31] HASSAN H, JIN B, DONNER E, *et al.* Microbial community and bioelectrochemical activities in MFC for degrading phenol and producing electricity: Microbial consortia could make differences[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 647-657.
- [32] KIM G T, WEBSTER G, WIMPENNY J W T, *et al.* Bacterial community structure, compartmentalization and activity in a microbial fuel cell[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2006, 101(3): 698-710.
- [33] LI Y F, SHI J, NELSON M C, *et al.* Impact of different ratios of feedstock to liquid anaerobic digestion effluent on the performance and microbiome of solid-state anaerobic digesters digesting corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 744-752.