



# 农业资源与环境学报

CSCD核心期刊  
中文核心期刊  
中国科技核心期刊

## JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

### 微生物燃料电池处理畜禽养殖废水研究进展及展望

刘壮壮, 李同, 刘崇涛, 宋建超, 李洋洋, 陶秀萍, 尚斌, 张万通, 蔡阳扬

引用本文:

刘壮壮, 李同, 刘崇涛, 宋建超, 李洋洋, 陶秀萍, 尚斌, 张万通, 蔡阳扬. 微生物燃料电池处理畜禽养殖废水研究进展及展望[J]. *农业资源与环境学报*, 2024, 41(2): 344–359.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2023.0096>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 我国规模化畜禽养殖粪污资源化利用分析

宣梦, 许振成, 吴根义, 欧玮祺, 李婧, 何文博

*农业资源与环境学报*. 2018, 35(2): 126–132 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0257>

#### 安徽省畜禽养殖粪尿及养分含量时空分布特征

张清雨, 汪邦稳, 袁先江, 龙昶宇

*农业资源与环境学报*. 2021, 38(2): 295–304 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0374>

#### 多级处理模式下粪污中氮、磷削减规律及其农田可消纳量——以苏南水网地区规模猪场为例

靳红梅, 吴华山, 郭瑞华, 黄红英

*农业资源与环境学报*. 2018, 35(3): 237–244 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0312>

#### 黄莺尾对牛场养殖废水肥用过程中的耐受性研究

丁飞飞, 张克强, 渠清博, 赵茉, 杨鹏, 沈晨

*农业资源与环境学报*. 2019, 36(2): 214–220 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0224>

#### 惠州市畜禽养殖污染耕地承载负荷估算及风险评价

宋江燕, 吴根义, 苏文幸, 余磊, 马晓蕊, 柳王荣, 袁俊杰

*农业资源与环境学报*. 2021, 38(2): 191–197 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0312>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

刘壮壮, 李同, 刘崇涛, 等. 微生物燃料电池处理畜禽养殖废水研究进展及展望[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 344–359.

LIU Z Z, LI T, LIU C T, et al. Progress and prospects of microbial fuel cells for treating livestock and poultry wastewater [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2024, 41(2): 344–359.



开放科学 OSID

## 微生物燃料电池处理畜禽养殖废水研究进展及展望

刘壮壮<sup>1</sup>, 李同<sup>2</sup>, 刘崇涛<sup>2</sup>, 宋建超<sup>2</sup>, 李洋洋<sup>1</sup>, 陶秀萍<sup>2\*</sup>, 尚斌<sup>1</sup>, 张万通<sup>2</sup>, 蔡阳扬<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 中国农业科学院都市农业研究所, 成都 610200)

**摘要:**随着畜禽养殖业向规模化、集约化方向发展, 畜禽养殖过程中产生的大量废水成为畜禽养殖场周围环境污染的重要因素。微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)作为一种电化学微生物技术, 能够在去除废水中有机物的同时产生电能, 在处理高浓度畜禽养殖废水方面具有广阔的发展和应用前景。本文介绍了MFC的分类, 并从污染物(化学需氧量、氨氮、总磷和抗生素)去除和产电性能两个方面分析MFC在畜禽养殖废水处理领域的研究现状, 并拓展性地阐述了新型耦合MFC技术处理畜禽养殖废水的应用前景, 最后指出MFC处理畜禽养殖废水存在的问题, 并提出未来可行的发展方向, 包括放大装置尺寸、开发新型耦合MFC技术、研究参数的交互作用、深入发掘污染物去除机理和电子传递机制。

**关键词:**微生物燃料电池; 畜禽养殖; 废水; 污染物去除; 产电性能; 技术耦合

中图分类号: TM911.45; X713 文献标志码:A 文章编号: 2095-6819(2024)02-0344-16 doi: 10.13254/j.jare.2023.0096

### Progress and prospects of microbial fuel cells for treating livestock and poultry wastewater

LIU Zhuangzhuang<sup>1</sup>, LI Tong<sup>2</sup>, LIU Chongtao<sup>2</sup>, SONG Jianchao<sup>2</sup>, LI Yangyang<sup>1</sup>, TAO Xiuping<sup>2\*</sup>, SHANG Bin<sup>1</sup>, ZHANG Wantong<sup>2</sup>, CAI Yangyang<sup>1</sup>

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Institute of Urban Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610200, China)

**Abstract:** Rapid scale-up and intensification of the livestock and poultry farming industry generates massive amount of wastewater that greatly contributes to the environmental pollution in the vicinity. The microbial fuel cell (MFC) is an electrochemical technology that enables removal of organic pollutants in the wastewater and power generation concomitantly with the aid of microorganisms. This technology has a great potential in treating high-concentration wastewater released from the livestock and poultry farming. The present study described the categories of MFCs and current research status of its application in wastewater treatment from two aspects: 1) removal of organic pollutants (e.g., chemical oxygen demand, ammonia nitrogen, total phosphorus, and antibiotics) and 2) electricity production performance. The potential of using multiple MFC technologies together in wastewater treatment was also elaborated. This study revealed the existing problems associated with current MFC technologies and provided directions for future research, including equipment scale-up, development of novel coupling MFC technologies, interpretation of interactions among controllable parameters, and in-depth exploitation of mechanisms underlying pollutant removal and electron transfer.

**Keywords:** microbial fuel cell; livestock and poultry; wastewater; pollutant removal; electricity generation; technical coupling

随着我国畜禽养殖业快速发展, 畜禽养殖过程中产生的废弃物也随之增加, 若未经过适当处理将对

环境产生极大潜在威胁。《第二次全国污染源普查公报》显示, 2017年畜禽养殖业水污染物中的化学需氧

收稿日期: 2023-02-23 录用日期: 2023-05-29

作者简介: 刘壮壮(1998—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事农业废弃物处理与利用研究。E-mail: liu17861521711@163.com

\*通信作者: 陶秀萍 E-mail: taoxiuping@caas.cn

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程项目(ASTIP-CAAS); 国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-36)

Project supported: The Agricultural Science and Technology Innovation Program(ASTIP-CAAS); China Agriculture Research System(CARS-36)

量(Chemical Oxygen Demand, COD)、氨氮(Ammonia Nitrogen,  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ )、总氮(Total Nitrogen, TN)和总磷(Total Phosphorus, TP)排放量分别占农业源污染的93.8%、51.3%、42.1%和56.5%。畜禽养殖业是我国重要的农业面源污染源,其中高浓度畜禽养殖废水带来的环境污染问题最为突出,是污染防治的重点和难点。目前,废水处理技术工艺主要包括序批式活性污泥法(SBR)<sup>[1-3]</sup>、缺氧/好氧工艺(A/O)<sup>[4-6]</sup>、膜生物反应器(MBR)<sup>[7-9]</sup>和上流式厌氧污泥床(UASB)<sup>[10-11]</sup>等。高浓度畜禽养殖废水一般需要多种工艺技术相结合进行处理以达到排放要求,目前畜禽养殖场常用的废水处理组合工艺为厌氧处理+A/O工艺+化学除磷<sup>[12]</sup>。虽然养殖废水经此组合工艺处理后可达到排放或回用标准,但其运行过程中需投加大量化学药剂用于除磷,在一定程度上影响出水质量,且药剂投加、好氧曝气和废水回流使得运行成本较高,同时组合工艺的管理难度较大。畜禽养殖废水主要特征为有机物、氮和磷含量高,而微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)作为一种新型废水处理技术,其对进水要求不高、抗污染负荷能力强,且无需外部能量摄入即可将废水有机物中的化学能直接转化为电能<sup>[13]</sup>。高浓度畜禽养殖废水相比其他低浓度废水可为MFC长期稳定运行提供充足的碳源,有利于其产生电能;且MFC对废水中污染物(有机物、氮和磷)有良好的去除作用,相比传统组合工艺技术具有清洁、节能和经济等优势<sup>[14]</sup>。因此,MFC技术在畜禽养殖废水处理中的应用得到广泛的研究。

本文对用于处理畜禽养殖废水的MFC进行分类(单一和耦合MFC),阐述了单一MFC和耦合MFC在

处理畜禽养殖废水时对常量污染物(COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和TP)和抗生素的去除效果和产电性能方面的研究进展,并拓展分析了新型耦合MFC技术处理畜禽养殖废水的应用前景,最后指出MFC处理养殖废水存在的问题并探索其未来研究发展方向。

## 1 MFC分类

MFC利用电化学微生物作为催化剂,在阳极室的厌氧环境下,产电微生物氧化废水中有机物,产生质子和电子。质子从阳极穿梭至阴极,电子则通过外部导线传递至阴极而产生电流,质子与电子以及电子受体[ $\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 等]在阴极表面发生还原反应<sup>[15-17]</sup>,能将废水有机物中的化学能直接转化为电能并对有机物、氮和磷等有良好的去除作用<sup>[18]</sup>。近年来,用于处理畜禽废水的MFC主要包括单一MFC和耦合MFC。

### 1.1 单一MFC

单一MFC在废水处理中应用最多、最基本的反应器类型是双室型MFC(Dual Microbial Fuel Cell, DMFC)和单室型MFC(Single Microbial Fuel Cell, SMFC)<sup>[19]</sup>。如图1所示,二者最大的区别在于是否通过隔膜(质子交换膜、阳离子交换膜等分隔膜)将反应器分为阳极室和阴极室<sup>[20]</sup>。双室MFC腔室被隔膜分为阳极室和阴极室,而单室MFC腔室无隔膜,仅有阳极室<sup>[21]</sup>。两种类型的MFC阳极室均为厌氧状态,当以氧气[ $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 等电子受体除外]为电子受体时阴极室为供氧状态<sup>[22]</sup>。研究表明,单一MFC技术处理高浓度、成分复杂的畜禽养殖废水存在去除效果不理想、出水污染物浓度高的问题<sup>[23]</sup>,而耦合MFC技术因其对污

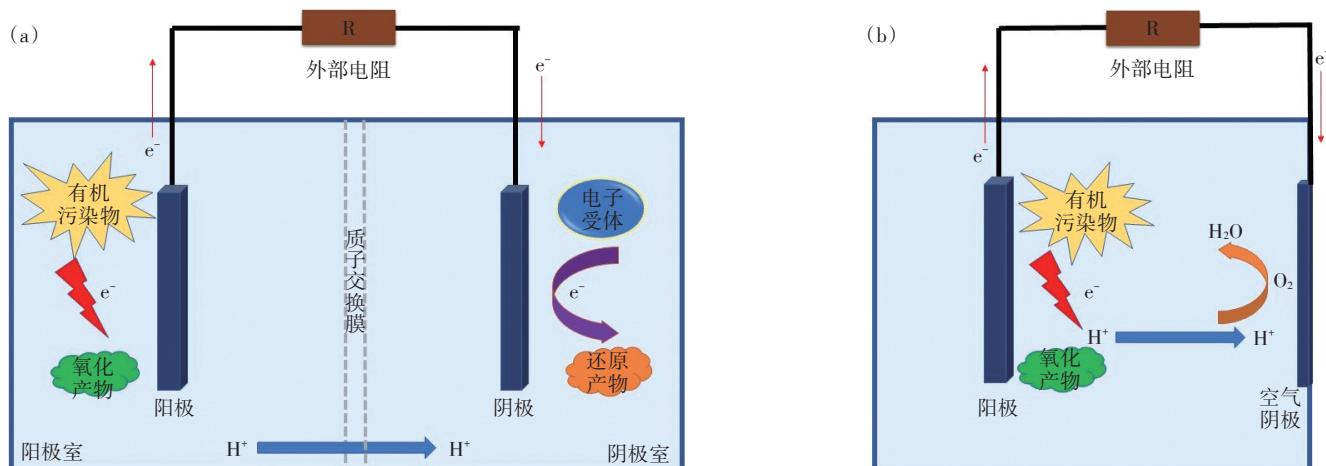


图1 双室型(a)和单室型(b)MFC原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of dual MFC(a) and single MFC(b)

染物去除效率高、处理效果好的优势近年来受到广泛关注。

## 1.2 耦合 MFC

为获得更高效、更彻底的废水净化效果,国内外学者开发了MFC与光合藻类(Photosynthetic Algal, PA)、人工湿地(Constructed Wetland, CW)以及电芬顿(Electro Fenton, EF)等技术相结合的耦合MFC,进一步扩展了MFC处理畜禽养殖废水的应用前景。

如图2a所示,根据MFC工作原理和光合藻类的生长特性,研究者将光合藻类与MFC技术结合制成光合藻类微生物燃料电池(Photosynthetic Algal Microbial Fuel Cell, PAMFC)<sup>[24]</sup>。在PAMFC阴极室中,微藻通过光合作用产生氧气,氧气作为电子受体参与氧还原反应(Oxygen Reductive Reaction, ORR)生成水。PAMFC的优点在于微藻既可通过光合作用为阴极反应提供氧气,又能利用废水中有机物、氮和磷合成自身生长所需的营养物质,从而进一步提高MFC对废水中有机物和氮磷等物质的去除效果<sup>[25]</sup>。CW是对自然湿地的效仿,受人为控制运行,主要由湿地植物、基质和微生物等构成,其通过物理、化学

和生物三重协同作用,利用过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物分解等过程来实现对废水中污染物的深度处理<sup>[26]</sup>。CW系统按高度分为与空气接触的上部好氧区域和下部厌氧区域,这与MFC的工作原理高度一致<sup>[27]</sup>。CW与MFC耦合可提高系统废水处理效果和抗污染负荷的能力,降低废水处理成本(图2b)。在EF-MFC耦合系统(图2c)中,阳极室中产电微生物氧化降解污染物释放的电子被传递到阴极,在阴极电极与电子受体O<sub>2</sub>结合生成H<sub>2</sub>O。若阴极反应通过双电子还原途径则可以生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,生成的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与阴极室内添加的Fe<sup>2+</sup>发生氧化还原反应,生成高活性氧化剂羟基自由基(-OH)<sup>[28]</sup>。阴极室内生成的-OH对经阳极室处理的废水进行再次氧化分解,进一步提高MFC处理废水中污染物的能力。

## 2 单一MFC在畜禽养殖废水中的研究现状

近年来,众多学者对MFC处理畜禽养殖废水的研究主要从污染物去除和产电性能两个方向开展<sup>[29]</sup>。对于污染物去除,部分学者利用MFC去除畜禽养殖废水中常量污染物,还有部分学者初步探索了MFC

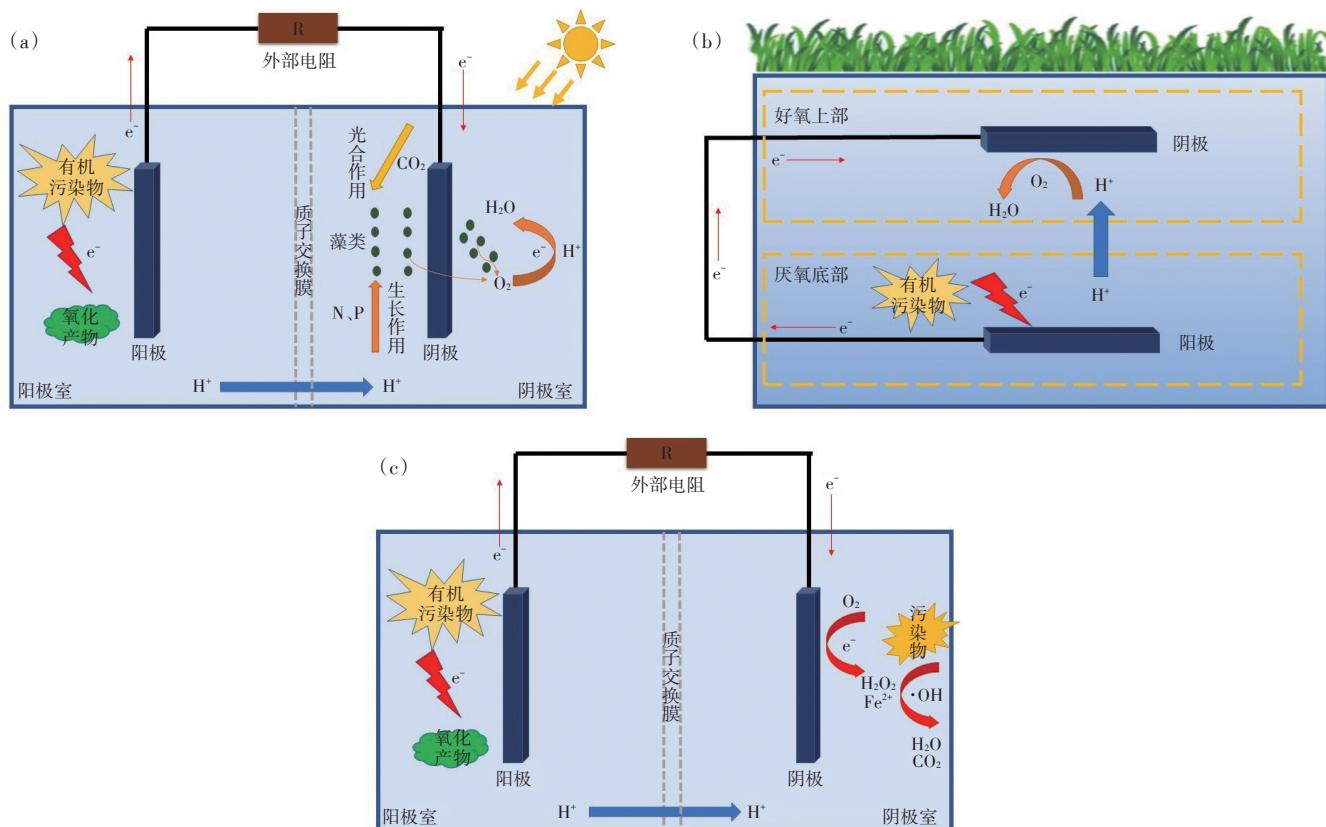


图2 PAMFC(a)、CW-MFC(b)和EF-MFC(c)原理示意图

Figure 2 Schematic diagram of PAMFC(a), CW-MFC(b), and EF-MFC(c)

对畜禽养殖废水中抗生素的去除,并取得良好的效果<sup>[30]</sup>(表1)。

## 2.1 常量污染物的去除

### 2.1.1 COD去除

如表1所示,MFC处理畜禽养殖废水的装置体积( $V$ ) $\leq 1\text{ L}$ 的研究占76%, $1\text{ L} < V \leq 10\text{ L}$ 的占12%, $V > 10\text{ L}$ 的占12%。由此可知,目前MFC对处理畜禽养殖废水的研究集中于小试研究阶段。MFC处理畜禽养殖废水浓度主要集中在 $1\,000\sim 10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本节将从不同单一MFC类型、畜禽养殖废水种类和水力停

留时间(Hydraulic retention time,HRT)等角度分析不同反应条件下MFC装置对COD的去除率。

不同MFC装置构型会影响其对畜禽养殖废水中COD的去除效果<sup>[52]</sup>。Min等<sup>[13]</sup>和刘璐等<sup>[50]</sup>分别对比SMFC和DMFC对猪场废水和牛场废水COD的去除率,试验结果表明,相同反应条件下SMFC对COD的去除率高于DMFC。这是由于DMFC阴极室内的氧气易通过质子交换膜扩散至阳极室破坏厌氧环境,从而抑制产电和非产电厌氧微生物的活性<sup>[53]</sup>。研究表明,不同MFC装置构型会一定程度上影响MFC对

表1 单一MFC对畜禽养殖废水中污染物去除和产电性能研究

Table 1 Pollutant removal and electricity generation performance of microbial fuel cells(MFCs) in livestock and poultry wastewater

废水类型 Wastewater type	MFC类型 MFC type	体积 Volume/L	进水浓度 Influent concentration/ (mg·L <sup>-1</sup> )	水力停留时间 Hydraulic retention time/d	污染物去除率 Pollutant removal rate/%	最大功率密度 Maximum power density/(mW·m <sup>-2</sup> )	参考文献 Reference
猪场废水	SMFC	0.012	COD:4 000	1	COD:44	156	[31]
牛场废水	SMFC	0.02	COD:3 228 TP:113	1	COD:20 TP:72	11	[32]
猪场废水	SMFC	0.02	COD:4 950 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:1 142	2	COD:82 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:35	749	[33]
猪场废水	SMFC	0.028	COD:1 240 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:198	4.2	COD:86 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:83	110	[13]
猪场废水	SMFC	0.028	COD:8 270	10.8	COD:84	228	[34]
牛场废水	SMFC	0.028	COD:4 000	3	COD:72	1 362	[35]
猪场废水	SMFC	0.07	COD:60 000 TP:780	10	COD:91 TP:75	2 300	[36]
猪场废水	DMFC	0.075	COD:3 688	2	COD:82	122	[37]
猪场废水	SMFC	0.1	COD:7 500	0.71	COD:59	750	[38]
牛场废水	SMFC	0.125	COD:1 010	3	COD:70	0.34	[39]
猪场废水	SMFC	0.2	COD:2 090	4	COD:85	349	[40]
猪场废水	DMFC	0.25	COD:10 100	—	COD:82	948	[41]
猪场废水	DMFC	0.25	—	—	COD:80	883	[42]
猪场废水	DMFC	0.25	COD:2 500	4	COD:64	771	[43]
猪场废水	SMFC	0.295	COD:5 845 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:623	0.71	COD:81 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:91	176	[14]
猪场废水	DMFC	0.3	COD:42 843	—	COD:70	438	[44]
猪场废水	SMFC	0.35	COD:39 000	5	COD:89	831	[45]
猪场废水	DMFC	0.8	COD:3 300	20	COD:83	0.5	[46]
猪场废水	DMFC	1	COD:5 400	21	COD:86	88	[47]
猪场废水	SMFC	1.5	COD:2 325	3	COD:85	—	[48]
牛场废水	DMFC	2.25	COD:500	0.25	COD:88	—	[49]
牛场废水	SMFC	6	COD:5 115 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:208 TP:96	4	COD:79 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:79 TP:71	49	[50]
猪场废水	SMFC	12	COD:6 500	3	COD:49	—	[48]
猪场废水	SMFC	100	COD:7 200	5	COD:52	—	[48]
猪场废水	SMFC	110	COD:2 200	0.17	COD:65	92	[51]

注:按MFC装置体积从小到大排序。“—”表示文献中缺少对应数据信息,下同。

Note: Sorted by the volume of MFC equipment from the smallest to the biggest. “—” indicates that the corresponding data information is missing from references. The same below.

COD的去除效率。目前,MFC构型除基本的DMFC和SMFC外,还有双圆筒式MFC<sup>[54-56]</sup>和上流式MFC<sup>[57-59]</sup>等。由于畜禽养殖废水具有污染物浓度高的特点,未来可重点研究适合畜禽养殖废水的MFC装置构型。此外,不同畜禽养殖废水中污染物成分差异较大,从而导致MFC对不同种类的畜禽养殖废水中污染物的去除效果出现较大的差别。研究表明,MFC对COD/TN(C/N)值较低的废水中COD去除效果不佳。曹琳等<sup>[32]</sup>利用SMFC处理C/N为2.1的牛粪沼液时COD去除率仅为20%,Jeon等<sup>[31]</sup>研究发现,SMFC对UASB出水COD的去除率仅为44%,MFC对两种废水COD去除率偏低的原因可能是两种废水在MFC处理前均经过深度厌氧处理,废水C/N均较低,影响废水的可生化性<sup>[8]</sup>。实际上,MFC处理厌氧废水(C/N>2.5)的效果要优于原水,这是由于厌氧废水中溶解氧含量较原水低,对MFC阳极室厌氧环境破坏较小。此外,厌氧废水较原水含有更多的厌氧微生物,有利于实现短时间内内污染物的高效去除。值得注意的是,HRT会直接影响MFC对COD的去除效率<sup>[46]</sup>。Min等<sup>[13]</sup>和Kim等<sup>[34]</sup>使用完全相同的单室MFC处理不同进水COD的猪场废水,前者进水COD浓度为1 240 mg·L<sup>-1</sup>,HRT仅为4.2 d,COD去除率高达86%,而后者进水COD浓度为8 270 mg·L<sup>-1</sup>,HRT为10.8 d,COD去除率为84%,两者去除率相当。一般来说,HRT越长,MFC对COD去除率越高,但当HRT增大到某一数值时,继续增加却不会显著提高COD去除率。因此,优化MFC的最佳HRT对于畜禽养殖废水的高效处理具有重要意义。

由表1可知,MFC对于畜禽养殖废水中COD去除率大多在60%以上,但畜禽养殖废水浓度较高,经MFC处理后废水COD浓度仍高于《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB 18596—2001),这对于MFC处理高浓度畜禽养殖废水来说是一个巨大的挑战,未来可加强构型设计、参数优化等方面的研究以提高MFC的污染物去除率。由于大电极制备的复杂性和放大过程中能量损失的增加,目前MFC处理畜禽养殖废水的研究尚处于小试阶段。此外,与DMFC相比,SMFC因在运行过程中省去曝气能耗投入而更具应用价值。另外,放大尺寸决定了扩散到SMFC阳极室的氧气量,进而影响装置发电和污水处理性能,而不同比例放大尺寸下氧气对阳极室内厌氧环境的影响机制目前尚不明确。针对装置尺寸放大的复杂性,可通过堆叠系统或使用带有多对电极的单个反应器来达到装置放大的目的。

### 2.1.2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除

MFC对废水中氨的去除作用包括生物作用和非生物作用。生物作用包括:①传统生物硝化和反硝化作用,在阴极好氧环境下,硝化细菌将水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转化为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,在阳极厌氧环境下,异氧反硝化菌将NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为N<sub>2</sub>,从而达到除氮的效果;②厌氧氨氧化作用,在阳极厌氧条件下,NO<sub>2</sub>作为电子受体,通过厌氧氨氧化菌将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氧化为N<sub>2</sub>;③短程硝化反硝化作用,指NH<sub>4</sub><sup>+</sup>生成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,不再生产NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,由NO<sub>2</sub><sup>-</sup>直接生成N<sub>2</sub><sup>[60]</sup>。非生物作用除氨原理是由于阴极附近pH升高(质子被消耗),氨离子转化为更易挥发的氨,导致发电过程中氨的去除效率增加,且MFC对氨的去除率随着发电量的增加而增大<sup>[61]</sup>。如表1所示,在生物和非生物作用下MFC对畜禽养殖废水中氨的去除率大多在70%以上<sup>[13-14,50]</sup>,仅Zhu等<sup>[33]</sup>研究中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除率偏低,为35%,可能是所处理的进水C/N偏低(比值为2.3),影响了硝化和反硝化细菌的生物活性,导致生物除氨效率较低。如表1所示,MFC对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除效果良好,但MFC对畜禽养殖废水的脱氮机制尚不清晰,下一步研究可关注脱氮效果的提升,并侧重于阐明其去除机制。

### 2.1.3 TP去除

MFC对废水中磷的去除途径包括:①传统生物除磷,依赖于微生物在厌氧与好氧环境中进行放磷与摄磷作用,磷大量沉积于污泥中形成高磷污泥,再通过排放剩余污泥的方式排出系统<sup>[62]</sup>;②通过废水中相关厌氧微生物生长繁殖或反硝化聚磷菌的作用消耗磷<sup>[63]</sup>。相关研究已证实了MFC对畜禽养殖废水中磷有良好的去除效果,曹琳等<sup>[32]</sup>和刘璐等<sup>[50]</sup>利用SMFC处理牛场废水,TP去除率均在70%左右。此外,研究发现MFC从废水中回收磷是可能的<sup>[64]</sup>。Ichihashi等<sup>[45]</sup>利用MFC去除了75%的磷,其中4.6%~27%的磷以鸟粪石的形式析出在阴极表面,同时解释了磷的回收机制,即阴极反应使得阴极局部pH值升高,废水中的磷以鸟粪石的形式析出。从近些年MFC对畜禽养殖废水的研究结果可知,MFC对废水中磷有较好的去除效果,但针对磷去除机制的研究较少,未来需重点研究MFC对磷的去除机制,以及与磷代谢相关的优势菌群、分布特征及其与磷去除率的相互关系。

## 2.2 抗生素的去除

抗生素在环境中残留和积累会诱导耐药细菌和耐药基因的产生,这会严重危害人类健康和生态环境<sup>[65]</sup>。兽用抗菌药是养殖过程中不可或缺的投入品,畜禽养殖废水中的抗生素对环境生物具有毒性作用,

需采取有效多元化、无害化的技术进行处理以减轻其对环境和人类健康的潜在威胁。目前,去除抗生素主要通过生物处理、氯化、臭氧氧化、膜过滤和吸附等方式,但上述方式去除效果均不理想<sup>[66]</sup>。而MFC对于抗生素的降解去除具有一定的优势,在MFC系统中抗生素可被当作碳源和电子供体,产电微生物和抗生素降解功能菌附着在阳极上形成一层生物膜,能够在产电的同时降解抗生素及其代谢产物<sup>[67]</sup>。Wang等<sup>[30]</sup>证明抗生素在MFC持续电刺激条件下去除效率更高,原因是在电刺激作用下微生物代谢能力更强,更有利于通过分泌相关酶快速降解抗生素。

为探究猪场废水中抗生素种类、浓度与MFC性能之间的关系,Zhou等<sup>[68]</sup>测试了不同种类抗生素,在增加抗生素浓度后,MFC产电性能受到抑制,这可能是由于抗生素的存在会使阳极生物膜中的微生物出现死亡的现象;此外,添加不同种类抗生素对废水中COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP的去除具有促进作用,在电解与微生物降解共同作用下,金霉素、罗红霉素和诺氟沙星的去除率均为100%。在上述研究基础上,Zhu等<sup>[69]</sup>进一步研究了抗生素与重金属共存对MFC性能的影响,结果表明,铜、锌与恩诺沙星共存时MFC具有良好产电性能。Cheng等<sup>[70]</sup>将一种新型柚子皮生物炭应用于阳极微生物,该试验条件下磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole,SMX)、磺胺嘧啶(Sulfadiazine,SDZ)和磺胺甲噁唑(Sulfamerazine,SMZ)去除率分别为85%、65%和71%。与SMX相比,SDZ和SMZ的去除率偏低,这是因为SMZ、SDZ降解所需的还原电位高于SMX,使得SMZ、SDZ难以被生物降解<sup>[71]</sup>。此外,Cheng等<sup>[72]</sup>对比分析了MFC阳极-阴极和单一阳极两种连续运行模式下磺胺类抗生素的去除效果,在阳极-阴极模式下,SMX、SDZ和SMZ的去除率分别为54%、18%、15%,优于单一阳极模式。上述分析表明,MFC中产电微生物对抗生素毒性具有较强的抗性,相对于传统的污水处理技术,MFC对抗生素的去除效果更好<sup>[70]</sup>。因此,MFC可作为含抗生素废水的替代技术,但目前MFC去除抗生素的机制及影响因素仍不清晰,需要进一步研究来明确去除机制并调查其适用性。

### 2.3 产电性能

畜禽养殖废水有机物浓度较生活废水高,更适合作为MFC的发电基质<sup>[73]</sup>。如表1所示,71%的研究最大功率密度高于100 mW·m<sup>-2</sup>,仅14%低于20 mW·m<sup>-2</sup>,因此,畜禽养殖废水作为MFC基质在能源利用方面展现了巨大的潜力。

MFC装置构型会影响其产电性能<sup>[74]</sup>。Min等<sup>[13]</sup>和刘璐等<sup>[50]</sup>研究发现,相同反应条件下,DMFC产电性能低于SMFC,可能有两个原因:一是DMFC阴极室处于曝气状态,部分氧气会透过质子交换膜进入阳极室,抑制厌氧产电微生物的活性;二是质子交换膜将DMFC的阳极室和阴极室分隔开,增大质子的透过阻力,电池内阻变大,降低DMFC的产电性能<sup>[50]</sup>。而对于装置体积较大的SMFC,空气阴极过大也会影响MFC的厌氧环境,但是目前尚无放大SMFC空气阴极的相关研究,需进一步开展研究。不同进水水质也会影响MFC装置的产电性能<sup>[45]</sup>。如表1所示,曹琳等<sup>[32]</sup>、Yokoyama等<sup>[39]</sup>和Ma等<sup>[46]</sup>研究所产生的最大功率密度均小于20 mW·m<sup>-2</sup>。其中曹琳等<sup>[32]</sup>和Yokoyama等<sup>[39]</sup>研究产生的最大功率密度较低的原因可能是二者所处理基质猪场废水和牛场废水中均含有大量粪便悬浮物,致使阳极表面不仅附着一层由多种电化学活性微生物构成的生物膜,还附着大量的不可溶性物质(粪便),这些非导电物质在阳极附着极大影响产电微生物的附着量、均匀度以及电子、质子在溶液中的传递,造成较高内阻及活化极化、欧姆极化,进而影响MFC功率输出。鉴于此,若所处理废水含较高悬浮物,可添加颗粒活性炭以提高阳极与废水的接触面积,减少悬浮物附着带来的不良影响。此外,MFC产电性能与进水COD浓度有关,在一定的浓度范围内最大功率密度随进水COD浓度的增大而增加<sup>[75]</sup>。Xin等<sup>[35]</sup>、Ichihashi等<sup>[36]</sup>处理COD≥30 000 mg·L<sup>-1</sup>的猪场废水,最大功率密度分别可达883、2 300 mW·m<sup>-2</sup>,这是因为高COD浓度为产电微生物提供大量的反应底物,产生大量电子和质子,且内阻也会随底物浓度的增大而减小,进而获得较高功率密度<sup>[76]</sup>。

近年来,研究者通过阳极材料改性、添加高性能催化剂、优化反应条件和筛选优势电活性细菌等方式来提高MFC处理畜禽养殖废水的产电性能。Ni等<sup>[42]</sup>通过使用酸热改性的碳布获得较理想的产电性能,这是因为酸热改性提高了碳布的亲水性和比表面积,促进了电极与微生物之间的电子传递,降低了MFC的内阻,进而提高MFC产电性能。Xin等<sup>[35]</sup>和Zhu等<sup>[33]</sup>分别以Cu<sub>2</sub>O/rGO和多孔Co、N共掺杂碳作为空气阴极催化剂,与使用传统的Pt/C电极相比,由于Cu<sub>2</sub>O/rGO和多孔Co、N共掺杂碳具有较高的比表面积和大量的多孔结构,可为阴极电极催化氧反应提供丰富的催化活性位点,提高ORR速率,进而获得更高的功率密度。倪红军等<sup>[41]</sup>比较了MFC在不同温度梯度下的

产电性能,研究发现,30 ℃条件下产电微生物活性最高,最大功率密度可达948 mW·m<sup>-2</sup>,这是由于提高温度有利于增加反应体系内电子和质子的迁移速率,增强传导能力,降低传质阻力,使系统内阻降低,而MFC输出功率与自身内阻的平方成反比,因此,功率密度增大<sup>[77]</sup>。Wang等<sup>[44]</sup>筛选出一种高效的MFC电化学微生物菌群,MFC系统内与产电相关的细菌种类和数量显著增加,产电性能显著提高。研究高性能阳极材料和阴极催化剂一直是提高MFC产电性能的重点攻克方向,筛选提取不同种类废水中高活性优势产电菌,对于提高产电性能具有较高的研究价值。

### 3 耦合MFC在畜禽养殖废水中的研究现状

#### 耦合MFC技术(PAMFC、CW-MFC和EF-MFC)

因其自身独特优势,已被用于研究处理畜禽养殖废水(表2)。耦合MFC技术对于处理畜禽养殖废水的研究同样集中在污染物去除和产电性能两方面。

#### 3.1 常量污染物去除

##### 3.1.1 COD去除

PAMFC阴极光合藻类可吸收有机碳源,通过胞内特异性转运蛋白将胞外有机碳以协助扩散或协同运输方式转运至微藻细胞内,从而达到去除废水中有机物的目的<sup>[90]</sup>。吴义诚等<sup>[78]</sup>将光合细菌和栅藻分别接种于双室MFC的阳极和阴极,废水先后在阳极光合细菌和阴极微藻分解利用下,COD去除率可高达92%。与其他研究相比,其COD高去除率的可能原因:一是该试验阳极室内接种了光合细菌,厌氧条件下可代谢有机物,降低废水中COD浓度;二是该试验

表2 耦合MFC对畜禽养殖废水中污染物去除和产电性能研究

Table 2 Pollutant removal and electricity generation performance of coupling microbial fuel cells (MFCs) in different livestock and poultry wastewater

废水类型 Wastewater type	MPC类型 MPC type	体积 Volume/L	进水浓度 Influent concentration/ (mg·L <sup>-1</sup> )	水力停留时间 Hydraulic retention time/d	污染物去除率 Pollutant removal rate/%	最大功率密度 Maximum power density/(mW·m <sup>-2</sup> )	参考文献 Reference
猪场废水	PAMFC	0.27	COD:2 170 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:501 TP:50	0.83	COD:92 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:90 TP:82	—	[78]
猪场废水	PAMFC	0.125	COD:3 270 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:217	6	COD:89 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:83	1 000	[79]
猪场废水	PAMFC	0.15	COD:4 250 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:251 TP:50	8.2	COD:98 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:80 TP:26	67	[80]
猪场废水	PAMFC	0.4	TOC:790 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:325	10	TOC:94 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:86	413	[81]
猪场废水	PAMFC	0.4	COD:7 786 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:1 820 TP:125	21	COD:96 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:99 TP:99	218	[82]
猪场废水	CW-MFC	3.7	COD:1 058	1.1	COD:77	9.4	[83]
猪场废水	CW-MFC	8.1	COD:583 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:40 TP:8.9	1	COD:81 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:75 TP:86	2	[84]
猪场废水	CW-MFC	16.2	COD:509 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:38 TP:8.3	2	COD:93 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:90 TP:98	3.4	[85]
猪场废水	CW-MFC	5.7	COD:516 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:211	2	COD:81 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:78	4.7	[86]
猪场废水	CW-MFC	22.5	COD:526 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:32 TP:26	1.35	COD:72 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:60 TP:86	0.82	[87]
猪场废水	EF-MFC	0.45	COD:1 652 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:378	1.5	COD:77 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:89	1.29	[88]
猪场废水	EF-MFC	0.1	COD:1 900 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:530	1	COD:75 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:70	10.4	[89]

注:按耦合MFC的种类以及文献发表年份从上到下排序。

Note: Sorted by the category of coupled MFC equipment and year of references from the top to the bottom.

中猪场废水经阳极室处理后进入阴极室,阴极室内藻类自身生长代谢作用进一步提高了COD的去除率。与单一MFC相比,在阳极光合细菌和阴极微藻的作用下,PAMFC提高了对有机物的降解效率且省去了阴极室曝气能耗,更加经济、高效。

在湿地植物和基质中各类微生物多重作用下,CW-MFC对畜禽养殖废水中有机物去除率更高、抗污染负荷能力更强。Zhao等<sup>[83]</sup>采用CW-MFC处理猪场废水,COD去除率可达77%。Doherty等<sup>[84]</sup>研究了电极间距和流向对CW-MFC处理猪场废水性能的影响,最佳废水处理组对COD去除率可达81%。Liu等<sup>[86]</sup>将MFC与集成垂直流人工湿地(IVCW)相结合,对废水中COD去除率可达81%。为进一步提高CW-MFC对污染物的去除率,Doherty等<sup>[85]</sup>和Ren等<sup>[87]</sup>将两级CW-MFC串联处理猪场废水,COD去除率分别为93%和72%,在进水COD浓度大致相同的条件下,后者COD去除率较前者偏低的可能原因:一是后者HRT较短(1.35 d),有限时间内未能充分降解废水中有机物;二是两者采用的废水流动模式不同,后者采用第一级上升、第二级横流模式,而前者采用第一级上升-下降、第二级上升的模式,可通过增加与底物和生物膜的接触时间来加快COD的生物降解。以上结果表明,HRT对CW-MFC去除废水中有机物具有较大影响,且改变废水流动模式实质上是改变HRT值的大小,通过影响废水与湿地中微生物的接触时间来影响系统对COD的去除效果。相较于单一MFC,CW-MFC在CW和MFC联合作用下对废水中污染物去除效果更理想。由表2可知,目前CW-MFC研究中处理废水的COD浓度在500~8 000 mg·L<sup>-1</sup>之间,未来可研究处理COD浓度10 000 mg·L<sup>-1</sup>以上的畜禽养殖废水,提高CW-MFC系统的适用性,以期为规模化实际应用提供数据参考和技术支撑。

EF-MFC阴极产生的·OH作为一种高活性氧化剂,可使废水中有机物矿化,进而降低废水中有机污染物浓度。Xu等<sup>[88]</sup>采用EF-MFC处理猪场废水,HRT在1.45 d和0.36 d条件下,COD去除率分别可达77%和62%。这是由于经阳极室厌氧产电和非产电微生物降解反应后的废水再次经过高活性氧化剂·OH的氧化降解,其有机物去除率进一步提高。而Xu等<sup>[89]</sup>在HRT为1 d的条件下,将经阳极处理后的猪场废水直接排放,COD去除率达75%。二者对COD去除效果无显著差别,这是因为前者选用可生化性较差的猪场厌氧出水(BOD<sub>5</sub>/COD为0.22),在阴极高活性氧化

剂·OH的作用下COD达到较高去除率。而后者所处理废水为稀释后猪场原水(BOD<sub>5</sub>/COD为0.46),可生化性较好,仅依靠阳极厌氧微生物的分解作用即可获得良好的COD去除效果。由上述研究可知,EF-MFC系统具有高效去除有机物的能力。由于畜禽养殖废水中抑菌作用较强的污染物较少,故可采取两级处理的方式,即废水先经过阳极室,再经阴极室处理,可极大提高处理效率。

### 3.1.2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除

PAMFC中光合藻类会吸收NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等物质合成微藻生长所需的营养物质,阳极室内NH<sub>4</sub><sup>+</sup>借助浓度梯度透过交换膜发生电中性迁移和扩散,这是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>从阳极室转移到阴极室的主要驱动力<sup>[91]</sup>。在阴极室内氧气和光合藻类存在的条件下,硝化作用和藻类的吸收是氨氮的主要去除方式,由于溶解氧的存在,反硝化作用可忽略不计<sup>[92]</sup>。如表2所示,吴义诚等<sup>[78]</sup>的研究中在HRT仅为0.83 d的条件下NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率高达90%,这是由于阳极室添加了光合细菌吸收利用废水中的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,且阳极室处理后出水进入阴极室后,光合微藻可充分吸收阳极室未完全分解的残余NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,在两种去除方式作用下,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除效率显著提高。由此可知,藻类植物的光合吸收作用对提高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除效率有很大影响,因此筛选出光合生长作用较强的微藻成为提高PAMFC对废水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率的研究重点。

CW-MFC系统对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除过程,除了生物作用和非生物作用外,还包括湿地植物的吸收作用,即CW-MFC系统上部的湿地植物在生长过程中会大量吸收废水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N以合成自身生长所需营养物质<sup>[93]</sup>。Doherty等<sup>[84]</sup>研究发现,采用上流-下流系统处理猪场废水可使NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率从55%提高到75%,这是因为上流-下流运行模式延长了废水与厌氧阳极区和好氧阴极区的接触时间,更利于传统生物脱氮反应的进行,同时阴极区种植的芦苇等植物吸收利用NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N合成其自身生长所必需营养物质,进一步提高NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率。在此研究基础上,Doherty等<sup>[85]</sup>将两个上流-下流运行模式进行串联,对猪场废水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率高达90%。Ren等<sup>[87]</sup>的研究中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率偏低,可能是由于横流式CW-MFC运行条件下,废水不能充分流进厌氧阳极区和好氧阴极区,减弱了传统生物脱氮作用,从而使NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率偏低。综上,CW-MFC的水流流向会使废水在厌氧阳极区和好氧阴极区的HRT发生变化,这对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除效果影

响较大。在上流-下流运行模式下,废水在CW-MFC好氧阴极区和厌氧阳极区充分发生硝化与反硝化作用,使NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除效果较好。此外,阴极区芦苇等植物对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的吸收作用也是CW-MFC较单一MFC去除效率较高的原因之一。

在传统生物硝化、反硝化作用的基础上,EF-MFC系统对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除主要利用阴极产生的高活性氧化物·OH将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N氧化成NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N,再经反硝化作用脱氮<sup>[94]</sup>。Xu等<sup>[88]</sup>研究发现,在阴极产物强氧化作用下,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率高达89%。而Xu等<sup>[89]</sup>将废水经阳极处理,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率仅为70%。由此可见,阴极产物·OH的存在与否及其生成量对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的去除影响较大,需优化操作条件(Fe<sup>2+</sup>投加量、pH等)以提高阴极原位生成·OH的产量。

### 3.1.3 TP去除

同PAMFC去除NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的原理相似,PAMFC主要通过阴极室内光合藻类吸收PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等营养物质来实现对废水中TP的去除<sup>[95]</sup>。吴义诚等<sup>[78]</sup>和Li等<sup>[82]</sup>采用PAMFC处理猪场废水的研究中TP去除率均在80%以上。而杨利伟等<sup>[80]</sup>的研究对TP的去除率仅为26%,这是因为其采用的PAMFC阳极室处于严格厌氧环境,微生物难以发生好氧吸磷,导致TP去除率偏低。

CW-MFC系统对磷的去除主要依靠基质吸附、微生物转化以及湿地植物的同化吸收作用<sup>[96]</sup>。Doherty等<sup>[84]</sup>和Ren等<sup>[87]</sup>证实了CW-MFC可高效去除猪场废水中TP的能力,当HRT在1~2 d时,在明矾污泥吸附和湿地植物芦苇同化吸收共同作用下TP的去除率达86%。CW-MFC中基质吸附作用、湿地植物同化吸收作用是主要的除磷途径,其中基质吸附作用表现为基质表面通过物理吸附作用来降低废水中磷浓度,同时基质内部阳离子(Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和Ca<sup>2+</sup>等)与磷也可发生化学反应生成难溶性盐以达到除磷净水的目的<sup>[97]</sup>。

## 3.2 抗生素的去除

Sun等<sup>[98]</sup>的研究结果显示,PAMFC可通过阳极生物电化学增强共代谢还原脱卤作用消除氟苯尼考(Florfenicol,FLO)的抑菌活性以提高其对FLO的去除效果,但FLO从阳极向阴极的跨膜扩散会对阴极细菌群落繁殖产生影响,影响微藻阴极的脱氮性能。Zhang等<sup>[99]</sup>研究发现通过连续流运行方式可解决抗生素引起的阳极酸化问题,且添加Fe<sup>0</sup>可显著提高PAMFC对抗生素的去除性能,同时通过对比实验证明,在同等反应条件下PAMFC对抗生素的去除效果

优于单一MFC。目前,利用PAMFC去除抗生素的研究较少且去除机理尚不清晰,其所处理废水大多为成分简单的合成废水,未来可着重关注去除机制且重点研究处理抗生素含量高、种类多的畜禽养殖废水。

Song等<sup>[100]</sup>研究发现,CW-MFC对SDZ的去除率在90%以上且去除效果主要受进水负荷和HRT的影响。Wen等<sup>[101]</sup>研究发现与植物吸收作用相比,电化学作用对于提高CW-MFC对废水中抗生素的去除效率起主导作用。Li等<sup>[102]</sup>发现过量锌(Zn)的添加可降低抗生素的去除效率和抗生素抗性基因的丰度。Wen等<sup>[103]</sup>研究发现向系统添加s-Fe<sup>0</sup>和过氧化钙可显著提高抗生素的去除效率。Liu等<sup>[104]</sup>首次利用CW-MFC系统处理水产养殖废水中SDZ并取得了良好的去除效果。此外,抗生素SDZ的存在不仅降低了NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和TP的去除效率,还通过改变CW-MFC中微生物群落的多样性抑制了发电性能。目前研究主要集中于CW-MFC对抗生素的去除效果,少有研究深入挖掘其去除机制。此外,CW-MFC所处理废水中抗生素种类较少,今后应研究多种抗生素共存的条件下,其对微生物菌群的影响,这对于CW-MFC处理成分复杂的废水具有重要意义。

Liu等<sup>[105]</sup>研究发现参数优化后管状EF-MFC系统在底物充足的情况下,可有效去除环丁砜(Tetramethylene Sulfone, TS)、降低废水中副产物的毒性。Soltani等<sup>[106]</sup>通过优化参数使四环素(Tetracycline, TC)的去除率达99%。LÜ等<sup>[107]</sup>使用聚苯胺和MnO<sub>2</sub>的碳纤维(PANI-Mn/CF)制成的耦合阳极可为产电微生物提供大量的电子活性位点,从而提高电子传递效率,HRT为10 h时TC去除率可达93%。Zheng等<sup>[108]</sup>将高电化学活性和ORR催化性能的铁钴氧化物/石墨烯耦合材料(FeCoO/GO)用作EF-MFC阳极,结果显示,系统发电量及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量均高于以碳毡作为阳极的EF-MFC系统,且土霉素(Oxytetracycline, OTC)去除率比碳毡EF-MFC系统高2.63倍。综上,EF-MFC系统对抗生素具有较高去除率主要归因于阴极·OH的强氧化作用,未来可通过研制高催化的耦合阳极材料以及优化参数来提高H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量,进而提高抗生素去除率。

## 3.3 产电性能

PAMFC阴极室内光合藻类可通过光合作用产生充足的氧气,为来自阳极的电子提供阴极反应所需的电子受体,同时充足的氧气可促进阴极ORR,提高PAMFC的产电性能。Colombo等<sup>[79]</sup>试验结果显示,阴

极接种螺旋藻的PAMFC光合产氧速率能够使溶解氧浓度保持在较高水平,维持阴极发生的ORR。Zhang等<sup>[81]</sup>和Li等<sup>[82]</sup>在阴极室接种小球藻,最大功率密度分别413、218 mW·m<sup>-2</sup>,证实了PAMFC在提高产电性能方面的优势。然而,杨利伟等<sup>[80]</sup>在阴极接种小球藻产生的最大功率密度仅为67 mW·m<sup>-2</sup>,原因可能是阳极室产生的CO<sub>2</sub>直接外排而未通入阴极,未能为阴极小球藻提供光合作用的原料,使小球藻光合作用受到抑制,阴极氧气浓度减小,影响阴极氧还原反应,进而影响系统产电性能。以上研究表明,阴极室内CO<sub>2</sub>的供给浓度会限制PAMFC的产电性能,CO<sub>2</sub>含量充足的条件下,阴极室内光合微藻可产生足够的氧气供给阴极表面发生ORR。因此优化阴极室最佳CO<sub>2</sub>浓度,对提高PAMFC产电性能具有重要作用。

微生物活性、湿地植物、HRT、系统配置以及基质材料等因素都会影响CW-MFC系统的产电性能<sup>[109]</sup>。CW-MFC的厌氧阳极区和阴极好氧区之间分布着成分复杂的基质,这会增大反应装置的内部电阻,影响阳极区向阴极区的质子传输,最终导致CW-MFC的产电性能不佳。Ren等<sup>[87]</sup>研究的反应装置体积约为22.5 L,阳极区和阴极区之间存在大量的明矾污泥,系统内阻较大,最大功率密度仅为0.82 mW·m<sup>-2</sup>。Doherty等<sup>[84]</sup>研究发现,向上-向下流动运行模式的CW-MFC能够维持阳极中的还原环境,增加对阴极的溶解氧供应,且使得电极分离降至最低,从而降低系统内部电阻,提高反应装置的产电性能。由于CW-MFC自身构造特点,其两电极间的内阻大于单一MFC,这是造成CW-MFC产电性能偏低的主要原因。

研究表明,生物电-芬顿反应会消耗来自阳极的电子,减少参与阴极氧化还原反应的电子量,降低EF-MFC系统产电性能<sup>[110]</sup>。Xu等<sup>[88]</sup>研究发现,可生物降解污染物通过阳极生物氧化产生的电子中有60%~65%用于阴极生物电芬顿工艺,仅有2%的电子最终以电流的形式被消耗,使氧化还原反应受到限制,系统产电性能下降。

综上,从污染物去除角度来看,由于耦合MFC(PAMFC、CW-MFC和EF-MFC)系统对污染物去除的多重作用,其比单一MFC更具优势,在废水处理方面可显著提高COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP和抗生素等污染物去除效率。从产电性能角度来看,除PAMFC可维持较高的产电性能外,CW-MFC和EF-MFC受系统结构和原理所限,产电性能均弱于单一MFC。

## 4 新型耦合MFC处理畜禽养殖废水的应用前景

相比于单一MFC,上述三种耦合MFC技术(PAMFC、CW-MFC和EF-MFC)在去除畜禽养殖废水污染物方面具有独特优势。近年来,有研究学者结合膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)、微生物电解池(Microbial Electrolysis Cell, MEC)技术原理开发了MFC-MBR和MFC-MEC等新型耦合MFC技术。目前,对于MFC-MBR和MFC-MEC耦合技术的研究仍处于起步阶段,尚未应用于畜禽养殖废水处理。

### 4.1 MFC-MBR处理畜禽养殖废水的应用前景

MFC-MBR耦合技术,又称电化学膜生物反应器(Electrochemistry Membrane Bioreactor, EMBR),是一种集成MFC与MBR功能于一体的新型污水处理技术,该技术既保留了两者的优势又在一定程度上弥补了两种生物污水处理技术的缺点。EMBR利用膜截留作用来增强污染物的去除效果,可提高污水中污染物的去除率,同时将系统自身产生的生物电场原位施加到膜组件中以降低膜污染速率、减少污泥产率。此外,EMBR通过消耗部分COD产生电能可减轻膜组件的污染负荷,降低运行能耗。依据膜组件在反应器中发挥的功能,EMBR反应构型可分为三类,即纯膜型、膜阴极型和膜空气阴极型<sup>[111]</sup>。纯膜型EMBR中阴极电极使用传统碳基电极材料,膜组件的膜过滤材料使用尼龙网和聚偏氟乙烯。纯膜型EMBR对低浓度废水(200~1 000 mg·L<sup>-1</sup>)净化效果较理想,COD去除率高达90.0%~99.9%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率高达95.0%~99.9%<sup>[112~115]</sup>。膜阴极型EMBR使用不锈钢网、催化碳纤维等作为阴极材料,驯化完成后其表面形成一层生物膜,阴极电极既可在其表面发生ORR,又能发挥膜组件固液分离的过滤功能。膜阴极型EMBR对低浓度废水中COD去除率可达87%~97.4%<sup>[116~118]</sup>。膜空气阴极型EMBR将不锈钢网、无纺布和微滤膜等材料与空气阴极相结合,所制电极既充当空气阴极又可实现废水的泥水分离,膜空气阴极型EMBR对低浓度废水中污染物去除率可达87%~97%<sup>[119~120]</sup>。综上,三种类型EMBR已被用于研究处理低浓度的合成废水和生活污水,且对废水中COD和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率可达90%以上,能有效解决单一MFC出水水质差的问题。

膜阴极型EMBR和膜空气阴极型EMBR对于处理低浓度的合成废水及生活废水具有较好的去除效果。然而,对于污染物浓度较高的畜禽养殖废水而言,膜阴极型EMBR膜阴极所形成生物膜较传统膜过

滤材料的抗污染负荷能力和膜过滤效果弱,而膜空气阴极型EMBR内部处于厌氧状态且缺少好氧活性微生物再处理,两者可能均不适用。研究表明,MBR对于COD≤8 000 mg·L<sup>-1</sup>的畜禽养殖废水具有良好的去除效果<sup>[121-122]</sup>。而纯膜型EMBR反应器兼具传统膜组件、曝气装置及好氧活性污泥,具有相对独立的MBR结构,废水经纯膜型EMBR阳极室处理可去除部分污染物以减轻对MBR部分(阴极室)的负载冲击;阳极室出水排入阴极室,利用MBR膜截留功能,使纯膜型EMBR系统在处理高浓度畜禽养殖废水时仍具有出水效果好、污染物去除率高的特点。

#### 4.2 MFC-MEC处理畜禽养殖废水的应用前景

MEC与MFC同属微生物电化学技术(Microbial Electrochemical Technology, MET),而与MFC分解有机物产生电能不同,MEC工作方式是在外加电能的条件下利用电化学活性细菌降解有机物并产生氢气(H<sub>2</sub>)或甲烷(CH<sub>4</sub>)等产物<sup>[123]</sup>。目前,MFC-MEC耦合技术主要用于处理垃圾渗滤液<sup>[124-126]</sup>、回收工业废水中的重金属<sup>[127-129]</sup>以及处理其他化工废水,关于其处理畜禽养殖废水的研究鲜有报道。

MFC-MEC系统正常运行的条件是MFC要为MEC提供足够的输出电压。由于MFC产生的输出电压较低,为保证MFC-MEC系统正常运行,研究者需通过增加电极数量、串联MFC的方式提高输出电压,以保证MEC的正常运行。对于高负荷污水,较高的进水浓度可使MFC单元产生足够的输出电压,而不需要增加串联MFC等方式增大输出电压。Mansoorian等<sup>[125]</sup>处理高浓度垃圾渗滤液(COD浓度在1 000~64 000 mg·L<sup>-1</sup>)时MFC单元产生1 140 mV的输出电压,可以满足MFC-MEC的正常运行。可见,MFC-MEC在以高浓度废水为底物时,MFC单元产生的输出电压可维持MEC的正常运行。畜禽养殖废水具有高有机负荷的特点,当畜禽养殖废水作为MFC基质时,单个MFC产生的电压多数在500 mV以上<sup>[33,35-36]</sup>,可满足MEC工作所需,不需要通过额外增加电极数量、串联MFC等方式提高输出电压,从而节省电极材料、降低运行成本。由表1可知,MFC对废水中污染物去除率大多在60%以上,可降低进入MEC的污染负荷。此外,研究发现MEC对猪场废水中COD的去除率在70%以上<sup>[130-132]</sup>。综上,利用MFC-MEC处理畜禽养殖废水具有很大可行性。通过MFC-MEC组合处理可大幅度提高废水中污染物的去除效率,在不依赖外部能量输出的情况下可实现

废水的净化处理,这对于处理高浓度畜禽养殖废水具有潜在价值。

#### 5 结语和展望

近年来,研究者通过优化MFC装置构型和运行参数(HRT、pH和温度等)、开发适用于MFC的新型阴阳电极材料等方式,提高了MFC处理畜禽养殖废水污染物的去除效率和产电性能。此外,MFC不仅可以有效去除畜禽养殖废水中的常量污染物(COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TP等),而且对痕量污染物(抗生素类物质)也具有良好的去除效果。耦合MFC(PAMFC、CW-MFC和EF-MFC等)处理畜禽养殖废水更是获得了高效、绿色的废水净化效果。但MFC在处理畜禽养殖废水方面仍然存在诸多不足。基于本文的探讨,MFC技术可从以下方向作出突破:

(1)规模:目前大量MFC处理畜禽养殖废水的研究在规模上仍处于小试研究阶段,装置放大的复杂性、缺乏大规模现场运行经验严重阻碍了MFC的实际应用。在未来的研究中应适当放大反应器装置,发现并解决中试乃至实际工程中存在的问题。

(2)耦合MFC系统:单一MFC系统处理畜禽养殖废水时存在效率低下、效果不佳等缺点,而耦合MFC技术对污染物去除更加高效,可实现资源的最大化利用。除光合藻类、人工湿地和电芬顿外,膜生物反应器、微生物电解池、超声技术等众多耦合技术已被研究,但目前尚未用于处理畜禽养殖废水,未来应深入研究开发更优质的MFC耦合技术。

(3)参数优化:装置运行参数包括温度、pH、外部电阻、水力停留时间、进水离子强度和运行方式(分批和连续)等,其对于单一和耦合MFC系统的性能均有很大影响。目前,对于MFC系统处理畜禽养殖废水运行参数的优化主要针对单一参数,未来应研究不同参数的交互作用对系统性能的影响,为运行参数的高效优化提供依据。

(4)机理:目前单一MFC及耦合MFC运行机理尚不明确,如畜禽养殖废水中污染物的降解机制、耦合MFC中电化学微生物的电子传递机制等。深入研究其运行机理,可为后续实验研究提供理论指导,也为MFC系统从实验室走向工程实际应用奠定理论基础。

#### 参考文献:

- [1] 孙佳峰,宋小燕,郁强强,等.间歇曝气序批式活性污泥法处理农村废水及其效果的模拟预测[J].环境污染与防治,2020,42(2):152-

- [158] SUN J F, SONG X Y, YU Q Q, et al. Rural wastewater treatment by intermittently aerated sequencing batch activated sludge process and its treatment effect simulation[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(2):152–158.
- [2] SATHIAN S, RAJASIMMAN M, RADHA G, et al. Performance of SBR for the treatment of textile dye wastewater: optimization and kinetic studies[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2014, 53(2):417–426.
- [3] KHAN N A, KHAN S U, ISLAM D T, et al. Performance evaluation of column-SBR in paper and pulp wastewater treatment: optimization and bio-kinetics[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2019, 156:204–219.
- [4] CHU H Q, LIU X Q, MA J Y, et al. Two-stage anoxic-oxic (A/O) system for the treatment of coking wastewater: full-scale performance and microbial community analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417:129204.
- [5] CHEN J, XU Y, LI Y, et al. Effective removal of nitrate by denitrification re-enforced with a two-stage anoxic/oxic (A/O) process from a digested piggery wastewater with a low C/N ratio[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 240:19–26.
- [6] YAN X M, ZHU C Y, HUANG B, et al. Enhanced nitrogen removal from electroplating tail wastewater through two-staged anoxic-oxic (A/O) process[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247:157–164.
- [7] DOLAR D, GROS M, RODRIGUEZ-MOZAZ S, et al. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239:64–69.
- [8] 姚惠娇,董红敏,陶秀萍,等.浸没式膜生物反应器处理猪场污水运行参数优化[J].农业工程学报,2015,31(15):223–230. YAO H J, DONG H M, TAO X P, et al. Operation parameter optimization of wastewater from swine farms using submerged membrane bioreactor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(15):223–230.
- [9] 孟海玲,董红敏,黄宏坤.膜生物反应器用于猪场污水深度处理试验[J].农业环境科学学报,2007,26(4):1277–1281. MENG H L, DONG H M, HUANG H K. A membrane bioreactor for swine wastewater advanced treatment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1277–1281.
- [10] BEHLING E, DIAZ A, COLINA G, et al. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor[J]. *Bioresource Technology*, 1997, 61(3):239–245.
- [11] EL-SHAFAI S A, EL-GOHARY F A, NASR F A, et al. Nutrient recovery from domestic wastewater using a UASB-duckweed ponds system[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4):798–807.
- [12] 陈磊,刘真,谢彦娇,等.规模化猪场废水处理技术研究进展[J].家畜生态学报,2022,43(3):83–90. CHEN L, LIU Z, XIE Y J, et al. Research progress on wastewater treatment technology of large-scale pig farm[J]. *Journal of Domestic Animal Ecology*, 2022, 43(3):83–90.
- [13] MIN B, KIM J R, OH S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Water Research*, 2005, 39(20):4961–4968.
- [14] ZHUANG L, ZHENG Y, ZHOU S G, et al. Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 106:82–88.
- [15] MOHAN S V, SARAVANAN R, RAGHAVULU S V, et al. Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: effect of catholyte[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3):596–603.
- [16] FRIJTERS C, VOS R, SCHEFFER G, et al. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system[J]. *Water Research*, 2006, 40(6):1249–1257.
- [17] OH S T, KIM J R, PREMIER G C, et al. Sustainable wastewater treatment: how might microbial fuel cells contribute[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(6):871–881.
- [18] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5181–5192.
- [19] 陈诗雨,许志成,杨婧,等.微生物燃料电池在废水处理中的研究进展[J].化工进展,2022,41(2):951–963. CHEN S Y, XU Z C, YANG J, et al. Research progress of microbial fuel cell in wastewater treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(2):951–963.
- [20] XU J, SHENG G P, LUO H W, et al. Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2012, 46(6):1817–1824.
- [21] WANG X, FENG Y J, LEE H. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(7):1117–1121.
- [22] HOU B, SUN J, HU Y. Effect of enrichment procedures on performance and microbial diversity of microbial fuel cell for Congo red decolorization and electricity generation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 90(4):1563–1572.
- [23] BABANOVA S, SANTORO C, JONES J, et al. Practical demonstration of applicability and efficiency of platinum group metal-free based catalysts in microbial fuel cells for wastewater treatment[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 491:229582.
- [24] GOUVEIA L, NEVES C, SEBASTIÃO D, et al. Effect of light on the production of bioelectricity and added-value microalgae biomass in a photosynthetic alga microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 154:171–177.
- [25] 刘承鸿,游志敏,佟海龙,等.两种电子供体对光合藻类微生物燃料电池产电性能及小球藻生长的影响[J].环境工程学报,2015,9(10):5109–5112. LIU C H, YOU Z M, TONG H L, et al. Influences of two types of electron donors on electricity production performance of photosynthetic algal microbial fuel cell and on growth of *Chlorella vulgaris*[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(10):5109–5112.
- [26] 唐刚,石玉翠,刘爽,等.人工湿地-微生物燃料电池技术的研究进展[J].化工环保,2022,42(5):518–525. TANG G, SHI Y C, LIU S, et al. Research progress on constructed wetland-microbial fuel cell technology[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2022, 42(5):518–525.

- [27] VYMAZAL J. Constructed wetlands for wastewater treatment[J]. *Water*, 2010, 2(3):530–549.
- [28] LIU L, YUAN Y, LI F B, et al. In-situ Cr(VI) reduction with electro-generated hydrogen peroxide driven by iron-reducing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):2468–2473.
- [29] YU J, PARK Y, WIDYANINGSIH E, et al. Microbial fuel cells: devices for real wastewater treatment, rather than electricity production[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775:145904.
- [30] WANG L, LIU Y L, MA J, et al. Rapid degradation of sulphamethoxazole and the further transformation of 3-amino-5-methylisoxazole in a microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2016, 88:322–328.
- [31] JEON Y, PARK C H, KIM S. Electricity generation from swine wastewater in mediatorless single-chamber microbial fuel cells[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016, 7(37):1148–1151.
- [32] 曹琳, 雍晓雨, 周俊, 等. 以沼液为原料的微生物燃料电池产电降解特性[J]. 化工学报, 2014, 65(5):1900–1905. CAO L, YONG X Y, ZHOU J, et al. Electrical and degradation characteristics of microbial fuel cell using biogas slurry as substrate[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(5):1900–1905.
- [33] ZHU H Y, ZHANG Z, ZHOU Y Y, et al. Porous Co, N co-doped carbon derived from tea residue as efficient cathode catalyst in microbial fuel cells for swine wastewater treatment and the microbial community analysis[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45:102471.
- [34] KIM J R, DEC J, BRUNS M A, et al. Removal of odors from swine wastewater by using microbial fuel cells[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(8):2540–2543.
- [35] XIN S S, SHEN J G, LIU G C, et al. High electricity generation and COD removal from cattle wastewater in microbial fuel cells with 3D air cathode employed non-precious Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide as cathode catalyst[J]. *Energy*, 2020, 196:117123.
- [36] ICHIHASHI O, HIROOKA K. Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114:303–307.
- [37] LAI M F, LIN J H, LOU C W, et al. Electricity generation with the novel 3D electrode from swim wastewater in a dual-chamber microbial fuel cell[C]. Proceedings of the MATEC Web of Conferences, 2016.
- [38] KIM K Y, YANG W, EVANS P J, et al. Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221:96–101.
- [39] YOKOYAMA H, OHMORI H, ISHIDA M, et al. Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure[J]. *Animal Science Journal*, 2006, 77(6):634–638.
- [40] 李小虎, 朱能武, 李冲, 等. 以养殖废水为底料的微生物燃料电池产电性能与水质净化效果[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7):2189–2194. LI X H, ZHU N W, LI C, et al. Electricity generation and treatment of swine wastewater using microbial fuel cells[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(7):2189–2194.
- [41] 倪红军, 卓露, 吕帅帅, 等. 运行因素对猪场废水微生物燃料电池产电性能的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(11):136–139. NI H J, ZHUO L, LÜ S S, et al. Effect of operating factors on performance of microbial fuel cell based on swine wastewater[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(11):136–139.
- [42] NI H J, WANG K X, LV S S, et al. Effects of modified anodes on the performance and microbial community of microbial fuel cells using swine wastewater[J]. *Energies*, 2020, 13(15):3980.
- [43] NI H J, WANG K X, LV S S, et al. Effects of concentration variations on the performance and microbial community in microbial fuel cell using swine wastewater[J]. *Energies*, 2020, 13(9):2231.
- [44] WANG H M, QI X Y, CHEN S Y, et al. The efficient treatment of breeding wastewater by an electroactive microbial community in microbial fuel cell[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2):101787.
- [45] ICHIHASHI O, YAMAMOTO N, HIROOKA K. Power generation by and microbial community structure in microbial fuel cell treating animal wastewater[J]. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 2012, 35(1):19–26.
- [46] MA D M, JIANG Z H, LAY C H, et al. Electricity generation from swine wastewater in microbial fuel cell: hydraulic reaction time effect [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(46):21820–21826.
- [47] EGBADON E O, AKUJOBI C O, NWEKE C O, et al. Simultaneous generation of bioelectricity and treatment of swine wastewater in a microbial fuel cell[J]. *International Letters of Natural Sciences*, 2016, 54:100–107.
- [48] GOTO Y, YOSHIDA N. Scaling up microbial fuel cells for treating swine wastewater[J]. *Water*, 2019, 11(9):1803.
- [49] JANG J K, KIM K M, BYUN S, et al. Current generation from microbial fuel cell using stainless steel wire as anode electrode[J]. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 2014, 36(11):753–757.
- [50] 刘璐, 陶秀萍, 宋建超, 等. 微生物燃料电池处理奶牛场污水运行效果与产电性能试验研究[J]. 中国农业科技导报, 2022, 24(4):134–143. LIU L, TAO X P, SONG J C, et al. Bench-scale study on operation effect and power generation performance treatment of dairy farms wastewater by microbial fuel cell[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2022, 24(4):134–143.
- [51] BABANOVA S, JONES J, PHADKE S, et al. Continuous flow, large-scale, microbial fuel cell system for the sustained treatment of swine waste[J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(1):60–72.
- [52] KUMAR S S, KUMAR V, MALYAN S K, et al. Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams[J]. *Fuel*, 2019, 254:115526.
- [53] 王芳, 张德俐, 陈梅, 等. 沼液微生物燃料电池的产电及有机物降解特性研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(9):206–213. WANG F, ZHANG D L, CHEN M, et al. Power generation and organic degradation performance of microbial fuel cell with biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(9):206–213.
- [54] LI G, CHANG H X, ZOU Y J, et al. Conversion of organics and minerals into electricity and microalgae using a dual-membrane cylinder photo-microbial fuel cell[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(5):3531–3537.

- [55] MARASSI R J, LÓPEZ M B G, QUEIROZ L G, et al. Efficient dairy wastewater treatment and power production using graphite cylinders electrodes as a biofilter in microbial fuel cell[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 178:108283.
- [56] 万莉, 杨会玲, 弓晓峰, 等. 双圆筒曝气阴极微生物燃料电池处理猪场废水研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(17):30-34. WAN L, YANG H L, GONG X F, et al. Study on double cylinder microbial fuel cell with an aerated cathode for treatment of piggery wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(17):30-34.
- [57] JAYASHREE C, TAMILARASAN K, RAJKUMAR M, et al. Treatment of seafood processing wastewater using upflow microbial fuel cell for power generation and identification of bacterial community in anodic biofilm[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180: 351-358.
- [58] PANDEY K, GUPTA P, VERMA N, et al. A CeO<sub>2</sub> sprinkled graphitic novel packed bed anode-based single-chamber MFC for the treatment of high organic-loaded industrial effluent in upflow continuous mode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (40) : 23106-23116.
- [59] CABRERA J, DAI Y, IRFAN M, et al. Novel continuous up-flow MFC for treatment of produced water: flow rate effect, microbial community, and flow simulation[J]. *Chemosphere*, 2022, 289:133186.
- [60] OSHIKI M, SATOH H, OKABE S. Ecology and physiology of anaerobic ammonium oxidizing bacteria[J]. *Environmental Microbiology*, 2016, 18(9):2784-2796.
- [61] KIM J R, ZUO Y, REGAN J M, et al. Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 99(5):1120-1127.
- [62] 王昶, 吕晓翠, 贾青竹, 等. 含磷废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35 (12), 16-21. WANG C, LÜ X C, JIA Q Z, et al. Progress of phosphorus-containing wastewater treatment technology [J] *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(12), 16-21.
- [63] 顾冬燕, 贾红华, 伍元东, 等. 利用微生物燃料电池同步降解沼液和三苯基氯化锡[J]. 化工学报, 2016, 67(5):2056-2063. GU D Y, JIA H H, WU Y D, et al. Synchronously degradation of biogas slurry and triphenyltin chloride in microbial fuel cell[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(5):2056-2063.
- [64] FISCHER F, BASTIAN C, HAPPE M, et al. Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10):5824-5830.
- [65] MICHAEL I, RIZZO L, MCARDELL C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment:a review[J]. *Water Research*, 2013, 47(3):957-995.
- [66] 杨珍珍, 朱昌雄, 田云龙, 等. 微生物燃料电池去除废水中抗生素类污染物的研究进展[J]. 中国农业气象, 2020, 41(5):275-287. YANG Z Z, ZHU C X, TIAN Y L, et al. Research progresses in microbial fuel cells for antibiotic wastewater treatment[J] *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2020, 41(5):275-287.
- [67] 王鲁湘. 微生物燃料电池生物阴极降解四环素效能与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021. WANG L X. Study on efficacy and mechanism of biocathode degradation of tetracycline in microbial fuel cells[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [68] ZHOU Y, ZHU N W, GUO W Y, et al. Simultaneous electricity production and antibiotics removal by microbial fuel cells[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:565-572.
- [69] ZHU H Y, HU X L, ZHA Z T, et al. Long-time enrofloxacin processing with microbial fuel cells and the influence of coexisting heavy metals (Cu and Zn)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3):107965.
- [70] CHENG D, NGO H H, GUO W S, et al. Applying a new pomelo peel derived biochar in microbial fuel cell for enhancing sulfonamide antibiotics removal in swine wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318:123886.
- [71] HAN Y F, YANG L Y, CHEN X M, et al. Removal of veterinary antibiotics from swine wastewater using anaerobic and aerobic biodegradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709:136094.
- [72] CHENG D, NGO H H, GUO W, et al. Evaluation of a continuous flow microbial fuel cell for treating synthetic swine wastewater containing antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756:144133.
- [73] LIN H J, YING Y B. Theory and application of near infrared spectroscopy in assessment of fruit quality:a review[J]. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 2009, 3(2):130-141.
- [74] VERMA J, KUMAR D, SINGH N, et al. Electricigens and microbial fuel cells for bioremediation and bioenergy production: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3):2091-2126.
- [75] 叶晔捷, 宋天顺, 徐源, 等. 微生物燃料电池产电的影响因素[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3):526-530. YE Y J, SONG T S, XU Y, et al. Investigation on influential factors in electricity generation of microbial fuel cell[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9 (3):526-530.
- [76] 杨芳, 李兆华, 肖本益. 微生物燃料电池内阻及其影响因素分析 [J]. 微生物学通报, 2011, 38(7):1098-1105. YANG F, LI Z H, XIAO B Y. Analysis of internal resistance and its influencing factors of MFC[J]. *Microbiology China*, 2011, 38(7):1098-1105.
- [77] 赵煜, 薄晓, 马彦, 等. 不同温度下微生物燃料电池的运行特性[J]. 化工进展, 2014, 33(3):629-633. ZHAO Y, BO X, MA Y, et al. Research on producing electricity characteristics of microbial fuel cell at different temperatures[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(3):629-633.
- [78] 吴义诚, 王泽杰, 刘利丹, 等. 利用光微生物燃料电池实现养猪废水资源化利用研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35 (2): 456-460. WU Y C, WANG Z J, LIU L D, et al. Resource recovery of swine wastewater using photo microbial fuel cells[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(2):456-460.
- [79] COLOMBO A, MARZORATI S, LUCCHINI G, et al. Assisting cultivation of photosynthetic microorganisms by microbial fuel cells to enhance nutrients recovery from wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 237:240-248.
- [80] 杨利伟, 龙朋成, 李德溢, 等. 小球藻生物阴极 MFC 处理养猪废水及产电性能[J]. 中国给水排水, 2019, 35(11):1-8. YANG L W, LONG P C, LI D Y, et al. Electricity generation performance and treatment of swine wastewater by *Chlorella* biocathode microbial fuel

- cell[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(11):1–8.
- [81] ZHANG Y, ZHAO Y, ZHOU M. A photosynthetic algal microbial fuel cell for treating swine wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26:6182–6190.
- [82] LI M, ZHOU M, TIAN X, et al. Enhanced bioenergy recovery and nutrient removal from swine wastewater using an airlift-type photosynthetic microbial fuel cell[J]. *Energy*, 2021, 226:120422.
- [83] ZHAO Y, COLLUM S, PHELAN M, et al. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: batch and continuous flow trials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229:364–370.
- [84] DOHERTY L, ZHAO X H, ZHAO Y Q, et al. The effects of electrode spacing and flow direction on the performance of microbial fuel cell-constructed wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 79:8–14.
- [85] DOHERTY L, ZHAO Y Q. Operating a two-stage microbial fuel cell-constructed wetland for fuller wastewater treatment and more efficient electricity generation[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(3):421–428.
- [86] LIU F, SUN L, WAN J B, et al. Organic matter and ammonia removal by a novel integrated process of constructed wetland and microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(10):5384–5393.
- [87] REN B M, WANG T Y, ZHAO Y Q. Two-stage hybrid constructed wetland-microbial fuel cells for swine wastewater treatment and bio-energy generation[J]. *Chemosphere*, 2021, 268:128803.
- [88] XU N, ZHOU S G, YUAN Y, et al. Coupling of anodic biooxidation and cathodic bioelectro-Fenton for enhanced swine wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(17):7777–7783.
- [89] XU P, ZHENG D Y, XIE Z Y, et al. The mechanism and oxidation efficiency of bio-electro-Fenton system with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF composite cathode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234:116103.
- [90] CUELLAR-BERMUDEZ S P, ALEMAN-NAVA G S, CHANDRA R, et al. Nutrients utilization and contaminants removal: a review of two approaches of algae and cyanobacteria in wastewater[J]. *Algal Research*, 2017, 24:438–449.
- [91] HADDADI S, ELBESHISHY E, LEE H S. Implication of diffusion and significance of anodic pH in nitrogen-recovering microbial electrochemical cells[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142:562–569.
- [92] XIAO L, YOUNG E B, BERGES J A, et al. Integrated photo-bioelectrochemical system for contaminants removal and bioenergy production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(20):11459–11466.
- [93] 王博, 张卓文, 赵梓吟, 等. 人工湿地微生物燃料电池强化脱氮研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(6):1751–1757. WANG B, ZHANG Z W, ZHAO Z Y, et al. Progress of enhanced nitrogen removal in constructed wetlands coupled with microbial fuel cells[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(6):1751–1757.
- [94] HUANG T, LIU L F, TAO J J, et al. Microbial fuel cells coupling with the three-dimensional electro-Fenton technique enhances the degradation of methyl orange in the wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25:17989–18000.
- [95] 吴旅州, 杨敏, 陈宏, 等. 光合微生物燃料电池处理餐厨沼液的性能研究[J]. 中国环境科学, 2020, 40(12):5308–5317. WU L Z, YANG M, CHEN H, et al. Study on the performance of photosynthetic microbial fuel cell in the treatment of kitchen biogas slurry[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(12):5308–5317.
- [96] 曾馨蓉, 赵茜芮, 颜海宁, 等. 人工湿地脱氮除磷机理及其影响因素研究综述[J]. 云南化工, 2022, 49(7):6–8. ZENG X R, ZHAO Q R, YAN H N, et al. Review on nitrogen and phosphorus removal mechanism and influencing factors of constructed wetland[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2022, 49(7):6–8.
- [97] YANG Y, ZHAO Y Q, BABATUNDE A O, et al. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(2):193–200.
- [98] SUN J, LI N, YANG P, et al. Simultaneous antibiotic degradation, nitrogen removal and power generation in a microalgae-bacteria powered biofuel cell designed for aquaculture wastewater treatment and energy recovery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(18):10871–10881.
- [99] ZHANG K, ZHAO Z, LUO H B, et al. Enhanced the treatment of antibiotic wastewater and antibiotic resistance genes control by Fe<sup>0</sup>-catalyzed microalgal MFCs in continuous flow mode[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53:103701.
- [100] SONG H L, LI H, ZHANG S, et al. Fate of sulfadiazine and its corresponding resistance genes in up-flow microbial fuel cell coupled constructed wetlands: effects of circuit operation mode and hydraulic retention time[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:920–929.
- [101] WEN H Y, ZHU H, YAN B X, et al. Treatment of typical antibiotics in constructed wetlands integrated with microbial fuel cells: roles of plant and circuit operation mod[J]. *Chemosphere*, 2020, 250:126252.
- [102] LI H, XU H, SONG H L, et al. Antibiotic resistance genes, bacterial communities, and functions in constructed wetland-microbial fuel cells: responses to the co-stresses of antibiotics and zinc[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265:115084.
- [103] WEN H Y, ZHU H, YAN B X, et al. High removal efficiencies of antibiotics and low accumulation of antibiotic resistant genes obtained in microbial fuel cell-constructed wetlands intensified by sponge iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806:150220.
- [104] LIU F F, ZHANG Y X, LU T. Performance and mechanism of constructed wetland-microbial fuel cell systems in treating mariculture wastewater contaminated with antibiotics[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 169:293–303.
- [105] LIU S H, TSAI Y N, CHEN C Y, et al. Enhanced sulfolane-contaminated groundwater degradation and power generation by a mini tubular microbial fuel cell/electro-Fenton combined system[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170:1261–1268.
- [106] SOLTANI F, NAVIDJOURY N, KHORSANDI H, et al. A novel bio-electro-Fenton system with dual application for the catalytic degradation of tetracycline antibiotic in wastewater and bioelectricity generation[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(44):27160–27173.

- [107] LV J Q, WANG W Y, ZHAO Q L, et al. Bioelectrochemical performance of microbial fuel cell powered electro-Fenton system (MFC- $\text{P}$ EFs) with composite PANI-Mn/CF anode[J]. *Environmental Engineering Research*, 2023, 28(4):220204.
- [108] ZHENG L S, LIN X Q, LIU Y F, et al. Synergistically enhanced oxygen reduction reaction and oxytetracycline mineralization by FeCoO/GO modified cathode in microbial fuel cell[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808:151873.
- [109] HUANG X, DUAN C S, DUAN W Y, et al. Role of electrode materials on performance and microbial characteristics in the constructed wetland coupled microbial fuel cell (CW-MFC): a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 301:126951.
- [110] SHIMOYAMA T, KOMUKAI S, YAMAZAWA A, et al. Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 80:325–330.
- [111] 应贤斌, 黄利杰, 汪锐, 等. 基于微生物燃料电池的新型膜生物反应器研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(12):5557–5564. YING X B, HUANG L J, WANG R, et al. Research progress of novel membrane bioreactor based on microbial fuel cell[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(12):5557–5564.
- [112] LI J, LUO S, HE Z. Cathodic fluidized granular activated carbon assisted-membrane bioelectrochemical reactor for wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 169: 241–246.
- [113] TIAN Y, JI C, WANG K, et al. Assessment of an anaerobic membrane bio-electrochemical reactor (AnMBER) for wastewater treatment and energy recovery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450:242–248.
- [114] GAJARAJ S, HU Z Q. Integration of microbial fuel cell techniques into activated sludge wastewater treatment processes to improve nitrogen removal and reduce sludge production[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:151–157.
- [115] LI J, GE Z, HE Z. Advancing membrane bioelectrochemical reactor (MBER) with hollow-fiber membranes installed in the cathode compartment[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(9):1330–1336.
- [116] WANG Y K, SHENG G P, LI W W, et al. Development of a novel bioelectrochemical membrane reactor for wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21):9256–9261.
- [117] WU Y, YANG Q, ZENG Q N, et al. Enhanced low C/N nitrogen removal in an innovative microbial fuel cell (MFC) with electroconductivity aerated membrane (EAM) as biocathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316:315–322.
- [118] LI Y J, LIU L F, LIU J D, et al. PPY/AQS(9, 10-anthraquinone-2-sulfonic acid) and PPY/ARS (Alizarin Red's) modified stainless steel mesh as cathode membrane in an integrated MBR/MFC system [J]. *Desalination*, 2014, 349:94–101.
- [119] MALAEB L, KATURI K P, LOGAN B E, et al. A hybrid microbial fuel cell membrane bioreactor with a conductive ultrafiltration membrane biocathode for wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20):11821–11828.
- [120] HUANG L H, LI X F, REN Y P, et al. Preparation of conductive microfiltration membrane and its performance in a coupled configuration of membrane bioreactor with microbial fuel cell[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(34):20824–20832.
- [121] 杨培媛. 膜生物反应器处理奶牛场污水效果研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2019. YANG P Y. The performance of membrane bioreactor treating wastewater from dairy farm[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [122] 宋建超. 基于絮凝预处理的膜生物反应器处理奶牛场高浓度污水中试验研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2021. SONG J C. Pilot study on membrane bioreactor treating high-strength dairy farm wastewater based on flocculation pretreatment[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.
- [123] LOGAN B E, CALL D, CHENG S A, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23):8630–8640.
- [124] LI Y, YANG H Y, SHEN J Y, et al. Enhancement of azo dye decolorization in a MFC-MEC coupled system[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 202:93–100.
- [125] MANSOORIAN H J, MAHVI A, NABIZADEH R, et al. Evaluating the performance of coupled MFC-MEC with graphite felt/MWCNTs polyscale electrode in landfill leachate treatment, and bioelectricity and biogas production[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18:1067–1082.
- [126] FENG Q, XU L J, XU Y Z, et al. Treatment of aged landfill leachate by a self-sustained microbial fuel cell-microbial electrolysis cell system[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15:1022–1033.
- [127] LI M, PAN Y Z, HUANG L P, et al. Continuous flow operation with appropriately adjusting composites in influent for recovery of Cr(Ⅵ), Cu(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) in self-driven MFC-MEC system[J]. *Environmental Technology*, 2017, 2017, 38(5):615–628.
- [128] 潘璐璐, 吴丹菁, 刘维平. MFC-MEC 耦合系统产电性能及处理含镉重金属废水的研究[J]. 化工学报, 2019, 70(1):242–250. PAN L L, WU D Q, LIU W P. Electrical performance of MFC-MEC coupling system and treatment of heavy metal wastewater containing cadmium[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(1):242–250.
- [129] HUANG L P, KONG W F, SUN S S, et al. Photo-assisted self-driven bioelectrochemical systems for simultaneous enhanced treatment of etching terminal wastewater and selective recovery of heavy metals[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 558:232623.
- [130] WAGNER R C, REGAN J M, OH S-E, et al. Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells [J]. *Water Research*, 2009, 43(5):1480–1488.
- [131] WANG N Y, FENG Y J, LI Y F, et al. Effects of ammonia on electrochemical active biofilm in microbial electrolysis cells for synthetic swine wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2022, 219:118570.
- [132] HAN X Y, QU Y P, LI D, et al. Combined microbial electrolysis cell–iron–air battery system for hydrogen production and swine wastewater treatment[J]. *Process Biochemistry*, 2021, 101:104–110.