

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.16.005

## CW - MFC 中的电子流及对废水处理的强化作用

袁玉杰<sup>1</sup>, 赵亚乾<sup>1,2</sup>, 付晶淼<sup>1</sup>, Olivia Addo-Bankas<sup>1</sup>, 卫婷<sup>1</sup>  
(1. 西安理工大学 西北旱区生态水利工程国家重点实验室, 陕西 西安 710048; 2. 爱尔兰  
都柏林大学土木工程系 Dooge 水研究中心, 爱尔兰)

**摘要:** 人工湿地-微生物燃料电池(CW-MFC)耦合系统中电子转移的过程极其复杂,对电极之间电子的转移、微生物与电极的相互作用等还存在诸多研究空间。综述了电活性人工湿地中电子流的形成、影响因素及电子流驱动下的污水处理实践,讨论了电子流对污染物去除的强化作用。指出 CW-MFC 对废水处理的强化作用主要是由于厌氧区的电子转移,污染物的降解与电活性人工湿地的氧化还原条件密切相关,电极间距、位置、材料及内外电阻均对系统性能有一定的影响,微生物菌群也有可能参与电子转移机制。最后对电活性人工湿地未来的研究方向进行了展望,提出应在电子回收、质子传递和微生物与电极的相互作用等方面进行深入研究。

**关键词:** 人工湿地-微生物燃料电池; 电子流; 废水处理

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)16-0027-08

## Electron Flow in Constructed Wetland - Microbial Fuel Cells and Its Effect on Wastewater Treatment Enhancement

YUAN Yu-jie<sup>1</sup>, ZHAO Ya-qian<sup>1,2</sup>, FU Jing-miao<sup>1</sup>, Olivia Addo-Bankas<sup>1</sup>, WEI Ting<sup>1</sup>  
(1. *State Key Laboratory of Eco-Hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*; 2. *Dooge Centre for Water Resources Research, School of Civil Engineering, University College Dublin, Ireland*)

**Abstract:** The process of electron transfer in the coupling system of constructed wetland - microbial fuel cell (CW - MFC) is extremely complex. While there are still many research spaces for electron transfer between electrodes, as well as the interaction of microbes with the electrodes. In this paper, the formation and the influence factors of the electron flow in electroactive CWs and the effects driven by the electron flow on wastewater treatment practice are reviewed in great details. Various studies supported that the enhancement of wastewater treatment in CW - MFC is mainly due to the electron transfer in the anaerobic zone of CW. The degradation of pollutants is closely related to the redox conditions of electroactive CWs. The factors such as distance, position, material and internal & external resistance of the electrode, have certain influence on the performance of the system. Microbiota may also be involved in electron transfer mechanisms. Finally, the future research directions of electroactive CWs should focus on exploring further insight into the electron recovery, proton transfer and interaction between microorganisms and electrodes.

**Key words:** constructed wetland - microbial fuel cell; electron flow; wastewater treatment

人类社会的生存和发展离不开能源和水资源<sup>[1]</sup>。全世界废水的处理量远远低于废水的产生量,且处理废水的成本较高。有机物、含氮污染物和难降解污染物是导致自然生态系统恶化的主要污染物,对该类污染物的处理能耗巨大。然而,从理论上讲,废水本身具有的潜在能量远高于其处理所消耗的能量。因此,微生物燃料电池(MFC)在废水处理及产电领域备受关注,从废水中回收资源和能源已成为废水处理的新趋势<sup>[2]</sup>。

MFC 是利用微生物降解有机物并将其中的化学能转化为电能的一种新型生物电化学系统(Bioelectrochemical Systems, BESs),其中电极生物反应是其效率的关键因素<sup>[3]</sup>。人工湿地(CW)是由基质、植物及微生物组成的一种复合废水处理系统<sup>[4]</sup>,具有低成本、低能耗等运行特点。然而 CW 占地面积大,反应速率慢,其主要原因是系统中存在的厌氧环境导致电子受体有限,进而抑制微生物的代谢,降低污染物的降解效率<sup>[5]</sup>。

鉴于上述 MFC 和 CW 存在的问题,Yadav 等<sup>[6]</sup>最早在 2010 年报道了人工湿地-微生物燃料电池耦合系统(CW-MFC)。该系统可在污水处理的同时,利用产电微生物的代谢过程产生电能,开创了人工湿地研究的新领域。在 10 年的时间里,还出现了人工湿地-微生物电解池(CW-MEC)<sup>[7]</sup>、微生物电化学湿地(METlands)和电活性湿地<sup>[8-11]</sup>。电子在上述人工湿地与生物电化学耦合系统(CW-BESs)中具有极其重要的作用,故可将它们统称为电活性人工湿地。

CW-BESs 可为 CW 的厌氧区提供电子受体,使得微生物在厌氧区的代谢加快,电子通过电路从厌氧区流入好氧区的同时发挥产电作用。CW 的填料和污水中含有大量的微生物,为 BESs 提供了充足的微生物来源。因此,CW-BESs 成为近年来人工湿地领域新兴的重要研究分支而备受关注<sup>[12]</sup>。然而,CW-BESs 中电子转移的过程极其复杂,对电极之间电子流的转移、微生物与电极的相互作用尚不清楚。目前针对 CW-BESs 系统中电子的转移机理及其应用方面,还缺乏综合性的认识<sup>[5]</sup>。

CW-MFC 是 CW-BESs 系统研究中被关注的主要方向,为此对近年来有关 CW-MFC 研究的文献进行了综合分析,阐述了电子在系统中的产生并从电极转移至最终电子受体的过程,讨论了电子流

的影响因素及其在强化污染物去除过程中的作用,总结了电子流在 CW-MFC 技术中的实践与应用,最后对人工湿地未来的研究方向进行了展望,以期通过加强 CW-MFC 领域的综合性认识,为该领域的进一步研究提供思路与方向。

## 1 CW-MFC 中的电子流

### 1.1 宏观与微观视野下的电子流

电活性人工湿地中电子流机理见图 1。

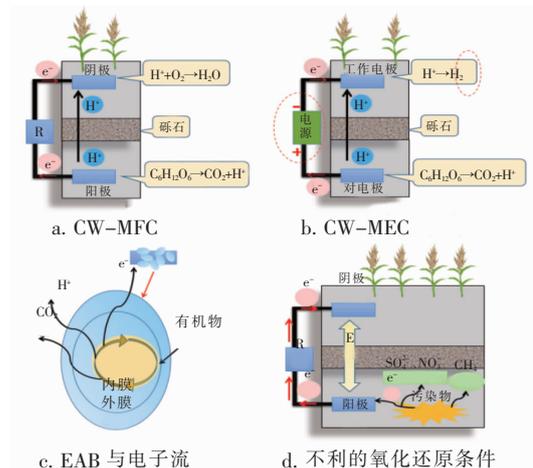


图 1 电活性人工湿地中电子流机理

Fig. 1 CW-BESs integrated setup with involved mechanisms

由于氧化还原电势差的存在,在 CW-MFC [见图 1(a)]中,微生物在阳极分解有机物发生氧化反应的同时产生电子和质子,电子通过外电路流向阴极形成电子流,质子在系统内部向阴极移动,在阴极发生还原反应形成  $H_2O$ 。CW-MEC [见图 1(b)]与 CW-MFC 的原理基本相同,但需要在电极之间设置一个小电压产生电流从而在阴极产生  $H_2$ ,此时的外部电源作为电子供体降解有机物<sup>[13]</sup>。而在电活性 CW 中,则无需导电连接,因为整个 CW 的填料采用导电材料,并且电子在系统内以短路模式流动<sup>[8]</sup>。

微观的产电过程主要是电活性细菌(EAB)利用污染物产生电子并将其转移至电极上,EAB 在电活性系统中大量繁殖,并在电极或者导电材料上形成生物膜[见图 1(c)]。研究认为,EAB 可以在厌氧区产生电子提高电活性人工湿地的反应速率<sup>[14-15]</sup>。EAB 降解污染物的过程中伴随着产电作用,产生的电子先从细胞内膜转移到外膜,再转移到阳极,最后从阳极转移至阴极的外电路中形成电子流。

## 1.2 电子流的效率

影响 CW-BESs 污水处理及产电效率的因素主要有氧化还原梯度、导电材料、电极位置、电阻及产电菌。氧化还原梯度主要取决于 CW 上部好氧和下部厌氧的程度,是影响电子流的主要因素。导电材料决定了电子从污染物到微生物,最后到末端电子受体的转移效率。高产电、小内阻、高库仑效率有利于氧化还原反应的发生。此时,EAB 会在阳极区降解污染物,并在细胞膜外释放电子,最后将其传递给导电材料。在低产电、大内阻、低库仑效率等不利的氧化还原条件下,电子不向导电材料转移,它会参与其他反应,如形成甲烷或进入其他电子受体[见图 1(d)]<sup>[15-16]</sup>。因此,了解并优化单个电极电位是探究电子流与污染物降解关系的重要因素。另外,电极位置、电阻和电极上的传质作用等也会影响电话性人工湿地中的电子流。

### 1.2.1 电极位置、间距、尺寸和材料

在电话性人工湿地中,降解有机物需要电子受体(如 O<sub>2</sub>),因此应使阴极的末端电子受体与空气中的氧尽可能接触,以便为污染物去除提供更多的电子受体。

Yang 等<sup>[11]</sup>通过两个不同的阴极位置分析了 CW-MFC 的性能,一个位于空气-水界面,另一个位于水位以上 1.5 cm。结果表明,后者的功率密度从 31 mW/m<sup>2</sup> 增至 165 mW/m<sup>2</sup>。Doherty 等<sup>[17]</sup>构造了 4 个 CW-MFCs,其中 3 个处于上流模式,另外一个处于上-下流模式。研究表明,上-下流模式可提供足够的电极间距并维持氧化还原条件,内部电阻从 500 Ω 降至 300 Ω,比上向流模式的 CW-MFC 产生的电压高 40%,功率密度高 64%。Fang 等<sup>[18]</sup>研究表明确定最佳电极尺寸也很重要,该研究在较大的阴极直径下实现了较高的染料降解效率和产电效能,但过大的阴极直径也可能不利于 CW-MFC 的性能。Wang 等<sup>[19-20]</sup>将碳纤维毡(CFF)、石墨棒(GR)、不锈钢网(SSM)和泡沫镍(FN)4 种材料用作 CW-MFC 中的阳极和阴极,研究了不同的电极材料对电话性人工湿地性能的影响。结果表明,CFF 和 FN 比 SSM 和 GR 更有利于系统产电。因此,优化电极间距、电极尺寸及选用合适的电极材料等对系统性能的提高具有重要作用。

### 1.2.2 电阻

电话性人工湿地中的电极主要由石墨颗粒或其

他导电介质组成,它们的表面积较大,有可能发生能量损失,从而增加反应的内阻。BESs 的内阻会受到电极间距和反应器尺寸的影响,随着反应器尺寸的增加,体积也会增加,这可能会对系统的产电造成负面影响。内部电阻可以通过极化曲线的线性区域确定。Xu 等<sup>[21-22]</sup>研究了多个阴极的 CW-MFC,从极化曲线中观察到,随着生物阴极数量的增加,内阻降低。这可能是由于多个生物阴极还原能力的提高所致。

此外,底物浓度也会影响电流进而影响电阻。根据 Monod 方程[见式(1)],当底物浓度增大,即污染物在电极表面累积时,会阻碍电子转移,从而抑制产电。

$$j = j_{\max} \cdot \frac{s}{K_s + s} \quad (1)$$

式中: $j$  和  $j_{\max}$  分别为电流密度和最大电流密度, A/m<sup>2</sup>;  $s$  和  $K_s$  分别为底物浓度和半底物浓度, gCOD/m<sup>3</sup>。

另外,根据欧姆定律[见式(2)],外部电阻( $R_{\text{ext}}$ )也会影响电池电压( $U$ )和电流( $I$ )。

$$U = IR_{\text{ext}} \quad (2)$$

### 1.2.3 产电菌

EAB 是 BESs 的重要组成,对氧化还原起着关键作用。它能够在降解污染物的同时产电,因此产电效率与 EAB 的反应机理密切相关。而导电材料不仅会影响 EAB 的反应机理,还有利于微生物介导的高效还原。Srivastava 等<sup>[9]</sup>对比了导电材料与普通材料的微观环境影响,发现对于导电材料,即使在较高的铬(VI)负荷工况下,微生物对铬(VI)的去除率也高达(99.9 ± 0.06)%,对有机物的去除率可高达(93.8 ± 3.0)%,而对普通材料铬的去除率则随着负荷的增加而降低。

EAB 大多在电极或导电材料上生长繁殖,因此电子可以直接或间接地从 EAB 传递到导电材料。当细菌直接附着在电极上时,电子的转移效率高于发生在菌毛或其他材料上的间接电子转移。间接电子转移依赖于部分氧化还原活性细菌与固体末端电子受体[铁(III)矿物或 BESs 阳极]的物理接触,这些细菌包括氧化还原蛋白,如细胞色素或鞭毛、菌毛等<sup>[23]</sup>。Xu 等<sup>[24]</sup>研究了在双室 MFC 中添加 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 作为介质对希瓦氏菌产电的影响。指出添加 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 后,更多的细菌附着在电极上,形成的

生物膜量分别增加约45%和29%,输出功率比未添加金属离子的MFC分别高出1.3倍和1.6倍。然而,生物膜增厚会影响电子传递,即使污染物被氧化,传质速率也会下降,进而降低电流密度。电子在低电位与高电位间发生转移产生电势差。因此,获得的能量( $\Delta G$ )可由下式计算得到:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (3)$$

式中: $n$ 为交换的电子数; $F$ 为法拉第常数; $\Delta E$ 为电子受体与供体之间的电势差。

### 1.3 电子流对污染物去除的强化作用

电活性人工湿地对污水中COD、总氮、总磷及工业废水中难降解有机物均具有良好的处理效果。CW-MFC降解污染物主要取决于电子从厌氧区向好氧区的转移,电子从厌氧区转移到好氧区会在二者之间产生电势差从而产电。系统中的导电材料根据导电连接和配置作为电子受体或电子供体可以参与脱氮,使硝酸盐还原为氮气或将铵态氮氧化为亚硝酸盐和硝酸盐。Liu等<sup>[14]</sup>研究表明,厌氧氨氧化在电活性人工湿地中也会发生,这会大大缩短反应历程。CW-MFC的除磷机制仍以吸附作用为主,比CW具有更高的效率,且这种吸附可以延长CW-MFC的使用寿命。电活性人工湿地还被用于

去除一些难降解污染物,包括制药废水、造纸废水和金属污染的废水等。

## 2 电子流驱动下的污水处理强化及实践

### 2.1 去除COD

COD的去除率是评估电活性人工湿地污水处理性能的主要指标之一。但有研究发现大部分产电作用与COD的去除并非线性关系<sup>[25]</sup>。此外,库仑效率(CE)也可表示BES运行过程中降解有机物产生电流的大小。表1总结了近年来CW-MFC在去除COD方面的应用与实践案例。Oon等<sup>[26]</sup>研究了上流式的CW-MFC,其平均初始COD浓度为 $(314.8 \pm 13)$  mg/L,实现了100%的COD去除,CE最大为8.86%。研究表明,低CE可能是由于EAB与其他细菌生长之间的竞争,也可能是由于发酵等其他过程造成的。Oon等<sup>[27]</sup>又研究了CW-MFC对偶氮染料废水的处理效果,得到CE为8.71%,他们解释低CE可能是由于产生的电子用于降解染料和产电所致。研究表明在高有机负荷下,CE通常会降低,而在低有机负荷下则会增高<sup>[28]</sup>。低CE可能主要是由于电子从污染物到电极的转移受到阻碍,以及非产电细菌的存在阻碍了电子向电极的转移所致。

表1 CW-MFC对COD的去除作用

Tab.1 COD removal by CW-MFC

装置尺寸/ (mm × mm × mm)	电极	水质类型	电活性人工湿地类型	COD去除率/%	参考文献
95 × 95 × 10	无涂层 石墨板	养殖(猪)废水	间歇式CW-MFC	71.5	[28]
			UCW-MFC	76.5	
75 × 18 × (7,21,36,51,66)	碳毡	合成废水	UCW-MFC	100	[25]
75 × 18 × (7,21,36,51,66)	碳毡	偶氮染料废水	UCW-MFC	95	[26]
70 × 17 × 17	石墨板	养殖(猪)废水	UDCW-MFC	64 ± 4.6	[29]
			UCW-MFC	80	
254 × 181 × 140	石墨板	合成废水	混合CW-MFC	99.5 ± 3.54	[19]
550 × 350 × 250	不锈钢网(阳) 石墨毡(阴)	城市污水	连续或间歇 CW-MFC	70	[14]
290 × 260 × 1 900	石墨碳棒	合成废水	HSSF-CW-MFC	95.4 ~ 98.9	[27]

然而,由于CW中存在其他化学影响,CE不能准确地衡量CW-MFC中的产电量,有可能大部分污染物是由非产电细菌降解,如异养厌氧菌或反硝化细菌<sup>[25]</sup>。因此,需要进一步探讨电子产电与污染物去除的关系。有机物或其他无机化学成分的聚集也会影响微生物的产电作用,即使有较高的有机物去除率,产电量仍然很低<sup>[15]</sup>。Raychaudhuri等<sup>[30]</sup>提

到产甲烷菌的存在会影响CE,CE越高意味着系统中产甲烷菌的活性越低。因此,抑制产甲烷菌的活性以提高产电也可能是将产电量与CE联系起来的一种方法。

### 2.2 脱氮

表2总结了近年来CW-MFC在脱氮领域的应用与实践结果。

表 2 CW-MFC 中氮的去除作用  
Tab.2 Nitrogen removal by CW-MFC

试验装置尺寸或电极材料	电活性人工湿地类型	水质类型	氮去除率/%	参考文献
400 mm × 200 mm × 50 mm	UCW-MFC	养殖(猪)废水	77.5(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	[13]
	UDCW-MFCs		75.1(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	
2 540 mm × 1 810 mm × 140 mm	混合 CW-MFC	合成废水	94.4 ± 0.7(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N) 90.0 ± 1.1(TN)	[19]
70 mm × 17 mm × 17 mm	UDCW-MFC	养殖(猪)废水	75(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	[29]
16 mm × 4.5 mm	CW-MECs	合成废水	69.3(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	[7]
碳纤维毡	CW-MFCs	合成废水	40.2(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	[30]
碳纤维毡	CW-MFCs	合成生活污水	90.30~91.46(TN)	[31]

Liu 等<sup>[14]</sup>研究了上流式 CW-MFC 对氨氮的去除效果,在氨氮平均初始浓度为 215 mg/L 时其去除率高达 77.5%, 闭路 CW-MFC 中氨氮的去除率高于开路 CW-MFC, 且主要是在阳极被去除;此外, Liu 等研究还表明在上-下流式 CW-MFC 中氨氮的去除率为 71.4%, 硝化作用也主要发生在阳极上。Xu<sup>[21-22]</sup>等认为 CW-MFC 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率的增高,可能是由于阴极处硝化细菌的性能提高所致。Srivastava 等<sup>[15]</sup>尝试在混合 CW-MFC 中去除 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, 在初始浓度为 40 mg/L 时实现了高达 (94.4 ± 0.7)% 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 (90.0 ± 1.1)% 的总氮去除;Srivastava 等<sup>[7]</sup>还研究了两种分别由普通砾石和石墨颗粒电极连接到电源的 MEC 装置,由光伏太阳能电池板供电,阴极作为电子供体还原 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。该研究在 0.583 mA 的外加电流下,当碳氮比为 2:1 时实现了 69.3% 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除。Wang 等<sup>[31]</sup>研究了 CW-MFC 中硝酸盐的去除与生物能产量的关系。该研究设置一个反应器处于开路状

态,另外 3 个反应器处于闭路状态。结果显示, COD 最大去除率为 (57.4 ± 4.6)%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率高达 (80.7 ± 1.5)%。作者还通过改变进水口的 COD/TN 比值考察了 CW-MFC 中总氮的去除效果。研究表明,耦合 MFC 的系统降低了脱氮对碳的依赖,对总氮的去除率为 90.30%~91.46%<sup>[29]</sup>。

虽然电极作为电子供体和受体成功参与到电活性人工湿地对废水的处理过程中,但是氮去除的确切途径还没有得到适当的研究。虽然导电材料在阳极上参与了氨氮的氧化,但其转化形式、参与的微生物种类及细胞外电子转移的能力尚不明确;在阴极硝酸盐发生还原反应,但微生物从固体电子供体接收电子后如何发生还原反应也应当被关注。电极依赖氧化还原过程中电活性人工湿地脱氮的机理和途径在未来的研究值得探索。

### 2.3 除磷

表 3 呈现了近年来 CW-MFC 在除磷领域的应用案例。

表 3 CW-MFC 中磷的去除作用  
Tab.3 Phosphorus removal by CW-MFC

试验装置参数	水质类型	电活性人工湿地类型	磷去除率/%	参考文献
70 mm × 17 mm × 17 mm	农业(猪浆)废水	CW-MFC	85~86(TP) 89~90(活性磷) 88~89(可溶性活性磷)	[29]
670 mm × 310 mm × 300 mm (间距 160 mm)	合成工业废水	VFCW-MEC	65.98~96.73(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P)	[32]
50 mm × 16 mm (8.44 L, 石油焦作导电材料)	工业废水	电活性生物膜人工湿地 EABB-CW	81~87(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P)	[8]
0.7 m × 0.6 m × 1.0 m	生活污水	UCW-MFCs	80.79~87.01(TP)	[33]
—	合成废水	无膜 MFC	95(磷沉淀回收率)	[34]
—	合成废水	MEC	23~66(磷酸钙回收率)	[35]

Doherty 等<sup>[32]</sup>在 CW-MFC 中实现了 85%~86% 的总磷(TP)、89%~90% 的活性磷和 88%~89% 的可溶性活性磷的去除。CW-MFC 体系中的

主要除磷机理是磷吸附在铝污泥介质上而被去除。基于 CW-MFC 材料上的总磷吸附量, CW-MFC 的寿命为 11.7 年;与活性磷相比, CW-MFC 的吸

附能力提高了58%,计算得到CW-MFC的寿命为20年。Gao等<sup>[33]</sup>还研究了生物炭改良后的水平潜流CW与微生物电解池相结合的除磷效果。结果表明,在 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 初始浓度为0.5 mg/L条件下,除磷效果随电流密度的增加而降低。当电流密度为0.08 mA/cm<sup>2</sup>时除磷率为65.98%~96.73%;然而,当电流密度降至0.02 mA/cm<sup>2</sup>时,除磷率为66.12%。Ramírez-Vargas等<sup>[8]</sup>使用石油焦作为导电材料,对 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的去除率为81%~87%。该研究还与填砂柱(对照)进行了比较,发现石油焦柱的去除率高于对照组,导电材料的吸附作用是主要原因。Wang等<sup>[34]</sup>研究发现,当出水回流量增加到50%时,总磷去除率从80.79%增加到87.01%。研究还表明,50%的出水回流对于实现CW-MFC的高效除磷非常有用。

Almatouq等<sup>[35]</sup>研究了无膜MFC对磷的回收效果,并实现了95%的磷沉淀,最大功率为1.62 kW·h/m<sup>2</sup>。最近的一项研究已经使用MEC以磷酸钙的形式回收磷,当磷的初始浓度为0.76 mmol/L时,该研究的磷回收率为23%~66%,能耗从(224±7) kW·h/kgP下降至(56±6) kW·h/kgP。因此,该研究认为BESs回收磷具有良好的潜力<sup>[36]</sup>。然而,在电活性人工湿地中,磷的回收尚未得到证实,还需要进一步探索。

#### 2.4 难降解有机物

重金属和制药废物以及抗生素等都属于难降解污染物,传统的CW中涉及的机制不能很好地处理此类污染物。电活性人工湿地技术已被应用于制药废水、造纸和纸浆工业废水以及重金属污染废水等难降解污染物的去除。

Zhang等<sup>[37]</sup>研究了CW-MFCs中四环素和磺胺甲恶唑的去除效果,结果表明电活性人工湿地可有效去除这两种化合物。作者还研究了磺胺嘧啶在CW-MFC中作为典型抗生素污染物的去除效果,结果表明废水中磺胺嘧啶的浓度有所降低,闭路CW-MFC相比开路其所含抗生素的抗性基因更丰富,与阴极相比,阳极中的抗生素抗性基因更丰富。Yang等<sup>[38]</sup>还将CW-MFCs用于石油污染废水的测试,结果表明,除油率为95.7%,COD去除率为73%~75%。Srivastava等<sup>[9]</sup>研究了短路连接的电活性人工湿地去除金属的效果,Cr(VI)作为有毒金属污染物模型,在长达6个月的研究中达到了

99.9%的Cr(VI)去除率。研究发现,去除Cr(VI)的主要机制是微生物介导,即使高负荷Cr(VI),微生物反应也没有受到影响,连续去除率为99.9%,而普通砾石的CW随时间增加其效率降低,且Cr(VI)的浓度升高。Ramírez-Vargas等<sup>[8]</sup>使用电活性人工湿地处理添加糖蜜和淀粉的猪粪废水,获得了90%的COD、88%的BOD<sub>5</sub>、86%的 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 和46%的 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 去除率。该研究还表明,即使废水负荷率比传统的CW增加10倍,污染物的去除效率也不会受到影响,由于增强了EAB上的电子传递,即使没有电路,电活性人工湿地的性能也可以类似于具有闭合电路(CW-MFC或CW-MEC)的其他电活性人工湿地。

由于大多数研究都是针对合成废水,因此,应当针对实际废水进行测试,细胞外电子转移与各种污染物去除之间的关系也应当被进一步阐明。

#### 3 结语

电活性人工湿地已被证明是废水处理的同时能够产电的有效技术。在电活性人工湿地(如CW-MFC,CW-MEC)中,导电材料对废水处理效率会产生重大影响。在不同的装置模型中,EAB都可以作为电子受体或供体获得导电材料的支撑,从而增强代谢动力学并降解污染物。然而,内部条件、构型、电子流的进一步发展和对相关过程的理解,将有助于电活性人工湿地技术比其他废水处理技术更有竞争力。通过分析讨论,可以得到如下结论:

① 阳极和阴极应保持高产电、小内阻、高库仑效率以实现足够的电子转移。在设计反应器时,应优化适当的电极(阳极和阴极)间距、合适的电极尺寸,选择合适的电极材料以提高电子回收率。

② 电活性人工湿地的电子流取决于电极的氧化还原梯度。电子流与污染物降解的关系、微生物与电极之间的传质速率、微生物膜的发展和电极上电子的转移等方面都应当进一步研究,同时还应研究和预测微生物的生长。

③ 在未来电活性人工湿地的研究中,磷等营养物的回收是一个值得探究的领域。

#### 参考文献:

- [1] 楠迪,柳丽芬,张亚雷,等. 人工湿地耦合微生物燃料电池净化水质研究[J]. 环境污染与防治,2020,42(9):1137-1141.

- NAN Di, LIU Lifen, ZHANG Yalei, *et al.* Study on purification of water quality by constructed wetland coupled microbial fuel cell[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(9): 1137 - 1141 (in Chinese).
- [ 2 ] LAM K L, ZLATANOVIC L, VAN DER HOEK J P. Life cycle assessment of nutrient recycling from wastewater: a critical review[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115519.
- [ 3 ] 谢静怡, 卢学强, 李海笑. 人工湿地型微生物燃料电池研究进展述评[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(1): 206 - 215.
- XIE Jingyi, LU Xueqiang, LI Haixiao. Review and commentary on the constructed wetland - microbial fuel cells[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(1): 206 - 215 (in Chinese).
- [ 4 ] 王琳, 李雪, 王丽. 微生物燃料电池 - 人工湿地耦合系统研究进展[J]. *环境工程*, 2016, 34(10): 11 - 16.
- WANG Lin, LI Xue, WANG Li. A review of the combined process of constructed wetland integrated with microbial fuel cells [ J ]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(10): 11 - 16 (in Chinese).
- [ 5 ] SRIVASTAVA P, ABBASSI R, YADAV A K, *et al.* A review on the contribution of electron flow in electroactive wetlands: electricity generation and enhanced wastewater treatment [ J ]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126926.
- [ 6 ] YADAV A K. Design and development of novel constructed wetland cum microbial fuel cell for electricity production and wastewater treatment [ C ] // IWA. Proceedings of 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Venice, Italy: IWA, 2010: 1085 - 1089.
- [ 7 ] SRIVASTAVA P, YADAV A K, ABBASSI R, *et al.* Denitrification in a low carbon environment of a constructed wetland incorporating a microbial electrolysis cell [ J ]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 5602 - 5607.
- [ 8 ] RAMÍREZ-VARGAS C A, ARIAS C A, CARVALHO P, *et al.* Electroactive biofilm-based constructed wetland (EABB - CW): a mesocosm-scale test of an innovative setup for wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 796 - 806.
- [ 9 ] SRIVASTAVA P, ABBASSI R, YADAV A K, *et al.* Enhanced chromium ( VI ) treatment in electroactive constructed wetlands: influence of conductive material [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121722.
- [ 10 ] TANG C, ZHAO Y Q, KANG C, *et al.* Towards concurrent pollutants removal and high energy harvesting in a pilot-scale CW - MFC: insight into the cathode conditions and electrodes connection [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 150 - 160.
- [ 11 ] YANG Y, ZHAO Y Q, TANG C, *et al.* Significance of water level in affecting cathode potential in electro-wetland [ J ]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121345.
- [ 12 ] JI B, ZHAO Y Q, VYMAZAL J, *et al.* Mapping the field of constructed wetland - microbial fuel cell: a review and bibliometric analysis[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128366.
- [ 13 ] LU L, REN Z J. Microbial electrolysis cells for waste biorefinery: a state of the art review [ J ]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 254 - 264.
- [ 14 ] 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: 5384 - 5393.
- [ 15 ] SRIVASTAVA P, YADAV A K, GARANIYA V, *et al.* Electrode dependent anaerobic ammonium oxidation in microbial fuel cell integrated hybrid constructed wetlands: a new process [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2019, 698: 134248.
- [ 16 ] LU L, XING D F, REN Z J. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell [ J ]. *Bioresource Technology*, 2015, 195: 115 - 121.
- [ 17 ] DOHERTY L, ZHAO X, 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.
- [ 18 ] FANG Z, CAO X, LI X X, *et al.* Biorefractory wastewater degradation in the cathode of constructed wetland - microbial fuel cell and the study of the electrode performance [ J ]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 129: 1 - 9.
- [ 19 ] WANG J F, SONG X X, WANG Y H, *et al.* Microbial community structure of different electrode materials in constructed wetland incorporating microbial fuel cell [ J ]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 697 - 702.
- [ 20 ] WANG J F, SONG X S, WANG Y H, *et al.* Effects of electrode material and substrate concentration on the bioenergy output and wastewater treatment in air-cathode microbial fuel cell integrating with constructed wetland

- [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 99: 191 – 198.
- [21] XU L, ZHAO Y Q, TANG C, *et al.* Influence of glass wool as separator on bioelectricity generation in a constructed wetland – microbial fuel cell [J]. *Journal of Environment Management*, 2018, 207: 116 – 123.
- [22] XU L, ZHAO Y Q, WANG X D, *et al.* Applying multiple bio-cathodes in constructed wetland – microbial fuel cell for promoting energy production and bioelectrical derived nitrification-denitrification process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 105 – 113.
- [23] LI M, ZHOU S Q. Efficacy of Cu( II ) as an electron-shuttle mediator for improved bioelectricity generation and Cr( VI ) reduction in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 122 – 129.
- [24] XU Y S, ZHENG T, YONG X Y, *et al.* Trace heavy metal ions promoted extracellular electron transfer and power generation by shewanella in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 542 – 547.
- [25] HARTL M, BEDOYA-RIOS D F, FERNANDEZ-GATELL M, *et al.* Contaminants removal and bacterial activity enhancement along the flow path of constructed wetland microbial fuel cells [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 1195 – 1208.
- [26] OON Y L, ONG S A, HO L N, *et al.* Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 186: 270 – 275.
- [27] OON Y L, ONG S A, HO L N, *et al.* Up-flow constructed wetland – microbial fuel cell for azo dye, saline, nitrate remediation and bioelectricity generation: from waste to energy approach [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 97 – 108.
- [28] SRIVASTAVA P, ABBASSI R, GARANIYA V, *et al.* Performance of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetland coupled with a microbial fuel cell for treating wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 100994.
- [29] WANG X O, TIAN Y M, LIU H, *et al.* Effects of influent COD/TN ratio on nitrogen removal in integrated constructed wetland – microbial fuel cell systems [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 492 – 495.
- [30] RAYCHAUDHURI A, BEHERA M. Comparative evaluation of methanogenesis suppression methods in microbial fuel cell during rice mill wastewater treatment [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 17: 100509.
- [31] WANG J F, SONG X S, WANG Y H, *et al.* Nitrate removal and bioenergy production in constructed wetland coupled with microbial fuel cell; establishment of electrochemically active bacteria community on anode [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221: 358 – 365.
- [32] DOHERTY L, ZHAO Y Q, ZHAO X H, *et al.* Nutrient and organics removal from swine slurry with simultaneous electricity generation in an alum sludge-based constructed wetland incorporating microbial fuel cell technology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 74 – 81.
- [33] GAO Y, ZHANG W, GAO B, *et al.* Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar [J]. *Water Research*, 2018, 139: 301 – 310.
- [34] WANG X O, TIAN Y M, LIU H, *et al.* Optimizing the performance of organics and nutrient removal in constructed wetland – microbial fuel cell systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 860 – 871.
- [35] ALMATOUQ A, BABATUNDE A. Identifying optimized conditions for concurrent electricity production and phosphorus recovery in a mediator-less dual chamber microbial fuel cell [J]. *Applied Energy*, 2018, 230: 122 – 134.
- [36] LEI Y, DU M Y, KUNTKE P, *et al.* Energy efficient phosphorus recovery by microbial electrolysis cell induced calcium phosphate precipitation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 ( 9 ): 8860 – 8867.
- [37] ZHANG S, SONG H L, YANG X L, *et al.* Fate of tetracycline and sulfamethoxazole and their corresponding resistance genes in microbial fuel cell coupled constructed wetlands [J]. *RSC Advances*, 2016, 98 ( 6 ): 95999 – 96005.
- [38] YANG Q, WU Z X, LIU L F, *et al.* Treatment of oil wastewater and electricity generation by integrating constructed wetland with microbial fuel cell [J]. *Materials*, 2016, 9 ( 11 ): 885.

作者简介:袁玉杰(1993 – ),女,陕西咸阳人,博士研究生,研究方向为人工湿地污水处理。

E – mail: yujie\_yuan163@163.com

收稿日期:2020 – 11 – 24

修回日期:2021 – 01 – 02

(编辑:丁彩娟)