



微电流耦合磁性炭强化有机物厌氧降解研究进展

梁茹婷, 庄海峰

(浙江科技学院浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江杭州 310023)

[摘要] 厌氧生物技术具有应用范围广、能耗低与资源回收等突出优势,是实现废水有机污染物“减污降碳协同增效”最有效的绿色技术之一,广泛应用于废水处理领域。但传统厌氧技术出水可生化性差,系统易酸化。如何提高厌氧生物技术的高效性及系统稳定性已成为国内外的研究热点。通过国内外文献调研,分别介绍了磁性炭、微电流以及微电流耦合炭材料这 3 种方式用于强化厌氧生物技术的研究进展,分析了磁性炭及微电流强化厌氧生物降解有机物存在的强化机理以及目前该技术的应用进展,讨论了微电流耦合炭材料构建二维、三维生物电化学系统对强化厌氧生物降解有机污染物的促进作用,并提出了厌氧生物技术今后研究需关注的重点,以期对厌氧生物降解有机污染物的未来研究提供参考。

[关键词] 磁性炭;厌氧;直接种间电子传递;微生物电化学

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0001-08

Advances in the enhancement of anaerobic degradation of organic matter by magnetic carbon coupled with microcurrent

LIANG Ruting, ZHUANG Haifeng

(Zhejiang Key Laboratory of Waste Biomass Recycling and Ecological Treatment Technology,
Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Anaerobic biotechnology has a wide range of applications, low energy consumption, resource recovery and other outstanding advantages. It is one of the most effective green technologies to achieve the “synergistic effect of pollution reduction and carbon reduction” of organic pollutants in wastewater, which is widely used in the field of wastewater treatment. However, the effluent of traditional anaerobic technology has poor biodegradability and the system is easy to acidify. How to improve the efficiency of anaerobic biotechnology and the system stability becomes a research hotspot at home and abroad. In this paper, the research progress of magnetic carbon, microcurrent and microcurrent-coupled carbon materials for enhancing anaerobic biotechnology was introduced through domestic and international literature research. The promotion of anaerobic biodegradation of organic pollutants by two- and three-dimensional bio-electrochemical systems with microcurrent-coupled carbon materials was discussed, and the focus of future research on anaerobic biotechnology was proposed in order to provide reference for future research on anaerobic biodegradation of organic pollutants.

Key words: magnetic biochar; anaerobic; direct interspecific electron transfer; microbial electrochemistry

我国工业在快速发展的同时,产生了大量的工业废水。工业废水成分复杂,与生活污水相比,工业废水对周边环境的影响更为严重,影响范围也更为广泛。目前对难降解有机废水的主要处理方法是物理法、高级氧化法和生物法。物理法主要包括吸附法、絮凝法等,但这些方法不能将有机废水中有机污染物完全降解,同时存在着固液分离难、投入成本高

等问题。高级氧化法是在光、电等条件下产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)将难降解有机物氧化为小分子物质^[1],这种方法虽然能完全降解有机物,但仍存在处理成本高、对反应有选择性等缺点。厌氧生物技术既可以实现对废水的无害化处理,又能产生甲烷,促进全球碳中和,成为一种广泛应用的工业废水处理技术。

厌氧处理废水主要经历水解、产酸、产甲烷 3 个过

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51708505);浙江省自然科学基金项目(LQ17E080008)

程,这3个过程主要依赖于厌氧下系统中水解发酵菌、产氢/产乙酸菌以及产甲烷菌的相互协作^[2]。产甲烷是厌氧工艺中最重要的一环,传统的厌氧产甲烷过程中电子传递方式主要是种间氢传递(H_2 interspecies transfer, HIT),HIT主要以氢气为载体进行电子传递,这种传递方式容易受到热力学限制,只有将氢分压维持在低于1 Pa的条件下,产氢过程才能自发进行,从而顺利进行电子传递^[3]。近几年来,有研究发现直接种间电子传递(direct interspecies electron transfer, DIET)可以替代HIT。DIET是指微生物作为受体,直接从另一微生物处获得电子的过程,DIET主要机制如图1所示^[4]。相较于种间氢传递,DIET能够通过生物导电连接(导电菌毛、细胞色素等)或非生物导电材料进行电子传递,电子传递效率变高,克服了HIT对氢分压的过分依赖。

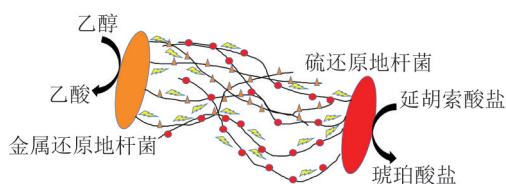


图1 DIET机制示意

Fig. 1 Mechanism diagram of DIET

近几年来,许多学者采取一定的外源物质来优化厌氧系统,刺激功能菌群的活性,改变电子传递方式,提高厌氧消化处理废水的高效性及稳定性。磁性炭对比单一的碳材料具有更好的导电性,能结合磁性材料和碳材料的优势。在厌氧系统中促进直接种间电子传递形成,优化厌氧系统。将电场引入厌氧生物降解工艺构成生物电化学系统是一种新兴的工业废水处理技术。而将碳材料及外加电场耦合能够构成二维、三维电化学系统,充分发挥两者协同作用的能力,弥补单一物质强化厌氧系统的不足。笔者介绍了磁性炭、外加电场以及两者耦合这3种方式用于优化厌氧系统,探讨3种方式强化机制及应用进展,并提出了厌氧生物技术今后研究需关注的重点,以为厌氧生物技术的发展提供理论参考。

1 磁性炭材料

1.1 概述

磁性炭材料是将过渡金属(Fe、Co、Ni等)或者其氧化物等磁性介质负载到高比表面积的碳材料

上,形成具有高导电性和磁分离性能的复合材料^[5]。相关研究表明^[6],磁性导电材料可以通过改变细菌群落中优势基团的丰度,增加保留的生物量,激活物种间的直接种间电子传递,进一步促进废水中有机物的去除。磁性炭能够充分发挥高电导率和实现分离回收两者的协同促进作用,在废水厌氧生物处理中具有广泛的应用前景。

1.2 强化机制

磁性炭能够帮助污泥形成密集的团聚体,并显著提高污泥的胞外聚合物(EPS)含量,使EPS紧密聚合在污泥颗粒外部,使细胞对有害物质有更高的耐受性^[7]。磁性炭对厌氧系统中微生物的生长也起到了重要作用。Jishi ZHANG等^[8]合成锰掺杂磁性炭(MDMC),研究表明MDMC中的微量元素(Mn、Fe)释放到液体中促进微生物生长,促进DIET,锰和铁还可以提高酶活性和辅因子含量以及微生物的丰富度。

投加磁性炭有利于提高厌氧系统的稳定性。厌氧系统中,pH及挥发性脂肪酸(VFA)是影响微生物活性及厌氧过程稳定的一个重要参数。Min ZHANG等^[9]在厌氧系统中投加负载零价铁的生物炭(nZVI/BC),nZVI/BC有利于提高产甲烷菌的活性并增强有机物的降解,与纯厌氧系统相比,VFA能够更快地降解。同时nZVI/BC能够提高系统中氨氮的浓度,缓解游离氨对微生物的毒性。

在厌氧系统中添加磁性炭材料,能够富集具有DIET能力的微生物。S. KATO等^[10]首次发现了导电材料可以用于增强DIET厌氧产甲烷,在厌氧条件下,添加氧化铁颗粒可以富集微生物,甲烷产量增加。Mingyuan ZHANG等^[11]在厌氧系统中添加石墨毡后,通过微生物群落分析发现,DIET的典型代表菌种*Geobacter*丰度与对照组相比有所增加,同时*Smithella*、*Syntrophobacter*和*Syntrophomonas*物种的相对丰度下降,表明传统的HIT机制被削弱。碳材料介导的种间电子传递不需要菌毛和c型细胞色素的参与,Fanghua LIU等^[12]通过基因调控技术证实,*G. sulfurreducens*细胞色素OmcS缺陷菌株或菌毛蛋白PilA缺陷菌株可以在颗粒活性炭(GAC)的介导下与*G. metallireducens*实现电子相互作用。磁性材料(如磁铁矿)可以代替部分OmcS蛋白起到传输电子的作用,部分参与乙酸盐氧化的细菌和*Geobacter*可以直接通过磁铁矿电子通道向氢营养型产甲烷菌提

供电子^[13]。磁性炭的优良导电性可以促进微生物之间的电子传递。在碳材料上修饰的磁性物质(如纳米零价铁)还可以在氧化过程中将产生的电子直接转移给微生物,从而大大提高产甲烷效率。L. PEREIRA等^[6]制备铁碳复合材料发现 FeO 纳米粒子不仅具有磁性,还具有催化作用,参与电子穿梭,将电子转移到碳纳米管,从而增加生物条件下酸性橙10的脱色效果。

1.3 应用

王福振等^[14]将核桃壳炭负载纳米 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WB}$)颗粒用于降解活性红(RR2), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WB}$ 组最终降解率为98.49%,与空白组和核桃壳炭(WB)组相比,降解率分别提高了14.42%和3.75%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WB}$ 能提高厌氧系统中电子传递体系(ETS)值及辅酶F420含量, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WB}$ 优异的导电能力强化了对废水的厌氧消化性能^[15]。

零价铁同样能够诱导DIET的形成,从而强化厌氧体系处理有机废水,但零价铁粒径小易团聚,将零价铁负载在生物炭上制备出磁性炭能够提高其分散性,增加更多的碳活性位点。Zhaohan ZHANG等^[16]利用活性炭负载纳米零价铁(GAC/NZVI)用于厌氧消化四环素废水,研究表明,添加GAC/NZVI之后,系统COD和TOC的去除率分别提高了12.1%和10.3%,甲烷产气量提高了21.2%。微生物群落分析表明,添加GAC/NZVI可提高细菌和古菌的Chao 1丰富度指数和Shannon多样性指数,总产甲烷菌从属水平的74.7%增加到81.74%,使得甲烷产量增加。

在实际应用中磁性炭的可重复利用性尤为重要,Haifeng ZHUANG等^[17]利用竹炭负载 Fe_3O_4 纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$)用于固定细胞降解喹啉,研究表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 培养16 h后,喹啉降解达到100%,生物降解速率常数达到 0.104 h^{-1} ,且稳定性高,可在7次连续降解实验中重复使用。

综上,磁性炭具有较好的导电性及磁分离性能,一方面解决了碳材料导电性不足的问题;另一方面解决了导电金属的金属溢出问题。磁性炭作为外源材料投加至厌氧系统中,能够使产甲烷菌通过非生物途径进行电子传递,诱导DIET进程,无需受到氢分压的限制,提高厌氧产甲烷产量,提高厌氧系统稳定性。然而,目前关于磁性炭强化厌氧工艺降解工业废水的研究较少,仍没有直接证据揭示磁性炭材料强化微生物厌氧产甲烷的机理,需要进一步探讨。

2 外加电源

2.1 概述

将电场引入厌氧消化系统,可以将生物技术与电化学氧化还原技术结合,构成微生物电化学技术(Bioelectrochemical system, BES)达到强化运行效果和提高污染物降解效率的目的^[18]。微生物电化学技术从热力学上可以分为微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)和微生物电解池(Microbial electrolysis cells, MECs)^[19]。BES的基本构型及原理如图2所示^[18]。BES的工作机理包括电化学的半电池原理和微生物电子传递机制^[20]。外加电源对细胞生长、底物消耗、脱氢酶活性和生物高分子的合成具有刺激作用。通过直接(从电极到细菌的电子转移)和间接刺激(通过水电解反应的电子转移)提高基质的利用率^[21]。

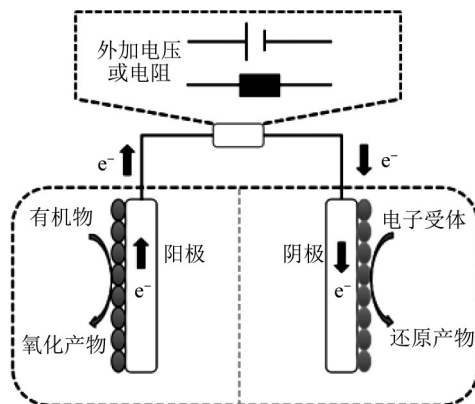


图2 BES基本构型及原理

Fig. 2 Basic configuration and principle of BES

2.2 强化机制

在外加电场的介入下,微生物群落结构发生了变化,A. MOSTAFA等^[22]在厌氧系统中加入了0.3 V电压,*Methanobacterium*和*Syntrophorhabdus*分别增长了15%和33%,这2种菌的存在表明厌氧反应体系中DIET主导了电子传递。BES中的直流电是一种选择性刺激,能够驱动微生物群落进化,导致功能性电活性微生物在生物电催化污染物去除中占主导地位。席尚东等^[23]构建了生物电化学过程耦合(AD-BES)的废水处理系统,研究对偶氮染料橙黄II的强化去除效果,发现在AD-BES系统电极上富集了具有胞外电子传递能力的*Bacteroidetes*和降解碳源能力的*Proteobacteria*等功能菌群。也有研究发现电刺激能使得悬

浮物污泥中和电极生物膜上具有相似的生物群落,同时刺激电活性菌和非电活性菌协同作用与污染物转化^[24]。

外加电场可以改善厌氧系统中的微环境,同时降低氧化还原电位值,能促进电子供体在还原过程中为完成亲电攻击提供热力学驱动,有效提高反应系统的性能^[25]。在一定电压下阴极表面会发生析氢反应,在BES中阴极上产生的氢可以作为电子供体,促进污染物的转化。在BES系统中,阴极上不仅可以发生氧化还原反应,还可以作为电子供体释放电子,附着在阴极表面的微生物能够有效利用阴极释放的电子,促进电化学生物体系中的电子传递^[26]。微生物细胞中c型细胞色素含有大量带正电荷的赖氨酸,使其带正电荷。由于电生物系统中的静电吸引力,c型细胞色素可以定向接近阴极,也促进微生物与电极之间的电子转移。

在电场的刺激下微生物的酶活性也有所提高,有研究表明,电刺激能够提高某些关键代谢酶的活性,从而提高微生物的催化能力^[27]。BES系统中微生物活性的提高不仅是因为电刺激,由于微生物与电极接触是一种不稳定的动态吸接触,在搅拌的作用下,电极上附着的微生物不断地吸附和脱离,也缩短了电子从电极到微生物再到污染物的转移,在这样的动态平衡下,系统中微生物的活性也有所提高^[28]。

外接电源电位的变化对污染物质降解效率有很大的影响。大量研究表明,随着外加电压的升高,污染物降解呈现先升高后降低的趋势。当电压升高时,微生物活性增强,有利于生物膜的形成,污染物的去除率升高,但随着电压的逐渐升高,往往会产生高电位的阳极和高对应电流,使得微生物代谢和生长速率降低,从而严重抑制污染物去除效率^[29]。

2.3 应用

刘海波等^[30-31]在升流式厌氧污泥反应器(UASB)的基础上引入微生物电解池(MEC)组成一种新型电化学生物降解反应器(MEC-UASB),探究了不同电压及电流对反应器产气组分、底物消耗率及甲烷产量的影响,研究表明,通过外加电压,UASB甲烷产量明显提升,提升电压能够促进电活性微生物的生长从而促进甲烷的产生,在外加电压为4.0 V时,甲

烷产率最高,但随着电压的继续增加,反应器中的微生物活性受到抑制,甲烷产率减少。此外,水力停留时间及底物浓度也是影响电化学生物降解的重要参数^[32]。当底物质量浓度从15 g/L增加到25 g/L时,甲烷的体积分数先增加后减少,甲烷产量一直降低,导致电化学生物降解的降解效果降低。延长水力停留时间能提高电化学生物降解的效果,导致底物在反应体系内的充分氧化分解,提高甲烷产率,但反应器运行效率会减小。

杨强等^[33]利用完全混合间歇式厌氧反应器(CMB)耦合MEC构建MEC-CMB处理2,4-二氯苯酚废水。研究表明,随着外加电压的升高,2,4-二氯苯酚的降解效率先升高后降低,当外加电压为1.4~2 V时,该耦合体系处理含酚废水效率最高,比单一CMB系统处理效率提高了10%~30%。Hui CHEN等^[34]耦合生物电化学生物系统-升流式厌氧污泥床(BES-UASB)处理2,4-二氯硝基苯废水,在外加电压的作用下,BES-UASB脱氯效率能达到(57.8±5.4)%,高于单一系统的48.2%,但过高的电压会对2,4-二氯硝基苯的降解效率产生负作用,这与之前的研究一致。同时,在耦合作用下,与微生物电子传递活性相关的脱氢酶活性(DHA)是单一系统的1.6倍,污泥颗粒的稳定性大大提升。

综上,在外加电源的强化下,组建的生物电化学生物系统对难降解工业废水具有明显的处理优势。在电场作用下,生物膜以及厌氧系统能够定向驯化富集电活性微生物,提升系统对污染物质的降解速率及稳定性。目前,已有大量研究采用高通量测序或宏基因组技术分析生物电化学生物系统中微生物群落及优势种群,并在一定程度上解释了微生物强化机制及系统运行机制,但仍未有直接证据证明电场作用下,厌氧系统中微生物群落及关键功能菌群的互营关系及微生物之间的电子转移机制,在这些方面仍需大量研究以完善生物电化学生物系统的强化机理。

3 微电流耦合碳材料

3.1 微电流耦合碳材料构建二维电化学生物结构

目前在MEC阳极中使用最多的材料是具有良好导电性的碳基材料,例如石墨棒、碳刷、碳布等,当MEC大规模实施时,阳极的成本可能占据总成本的

20%~50%^[35]。生物炭材料由于其具有成本低、内部多孔结构、环境友好等优点成为了传统阳极的替代品。C. ARENAS等^[36]利用杏仁壳高温热解后得到的生物炭(PAS)制备成阳极,研究表明PAS的电阻率在 $(1.5 \times 10^{-3}) \sim (2 \times 10^{-3}) \Omega \cdot m$ 之间,在运行中获得的平均电流密度为 $1.7 A/m^2$,这些性能显示与传统电极材料(碳布)相当,证实了生物炭作为MEC系统中阳极的可行性。生物炭阳极可以在废水中除磷,最终将富磷的生物炭电极材料回收用于小白菜的栽种,并且由于存在从废水中电化学回收的营养物质,因此在发芽率、茎长和干重方面有显著改善^[37]。

将生物炭制备成电极不仅能应用于微生物电解池,也可以应用于微生物燃料电池(MFC)。MFC可以将存储在废水中的化学能转化成电能,但限制MFC产电的一个关键因素是电源和阳极之间的电子转移效率低。生物炭能够优化阳极材料结构,增加阳极表面的微生物量,从而提高微生物对电子的传递。Shaojun ZHANG等^[38]制备了氧化石墨烯/聚苯胺改性生物炭(GO/PANI@Biochar)阳极应用于MFC,结果表明生物炭阳极上的生物膜比传统材料(碳布、碳毡)有更高的电化学活性,同时电子转移速度有显著提高。

MFC输出功率低也可以通过添加阴极催化剂来改善,添加阴极催化剂可以改善通用电子受体氧气的氧还原动力学,从而有效提高MFC的产电效率。邓丽芳等^[39]以百香果内膜制备生物炭作为MFC的阴极催化剂,电池的输出功率密度达到 $1153.3 mW/m^2$,并且该生物炭的稳定性高,在连续运行60 d后,其性能未见明显降低。

3.2 微电流耦合碳材料构建三维电化学反应结构

在20世纪60年代末提出的一种三维电极,即在传统二维电极间填充粒子材料,在电场的作用下,通过静电感应使填充的粒子材料表面带电成为第三极,填充的粒子电极材料与阴阳主电极构成了三维电极。有效突破了传统二维电极处理量小、电流效率低、能耗高等的局限性。三维电化学反应过程具有更短的传质距离,使其在废水处理中效果更好^[40-41]。将电场引入厌氧消化系统中,构成微生物电解池虽然能够提升系统对污染物质的降解速率,但若电

极之间距离过长,会影响电极之间的电子流,对电子转移造成阻碍,并且在电压较高的情况下,在阴极上发生的反应会导致氢分压过高,从而抑制产甲烷菌。

Guoping REN等^[42]的研究证实了在电发酵系统中投加导电材料构成三维电极结构,能够诱导DIET形成并提高甲烷产量,在系统中添加导电材料能够有助于在阴极生物膜上形成更多的生物催化活性位点,改善长程电子传输过程。在底物消耗过程中导电材料能够加速电子传递,有效缓冲了微生物受到的环境冲击(pH、盐度、VFAs)的影响,提高了系统的稳定性^[43]。Yating GUO等^[44]将聚苯胺负载活性炭(PANI@AC)投入生物电化学系统中作为三维粒子电极构建BES-3D系统,用于去除氟糖皮质激素地塞米松(DEX)。结果表明,BES-3D对DEX的去除率为95.7%,比单生物系统(SBIO)和二维生物电化学系统(BES-2D)分别高出39.0%和14.1%。BES-3D和BES-2D高脱除DEX效率归因于电刺激提高微生物活性,此外,PANI@AC电极的大比表面积和多孔、环状、三维微孔结构不仅为微生物生长提供了表面,也增加了污染物、PANI@AC和微生物接触的机会^[45]。

同样地,三维电化学反应结构在微生物燃料电池中也有应用。有研究表明,在MFC中添加生物炭能够有效缩短电极之间距离,提高发电量^[46]。三维电化学反应技术在实验室小试中具有明显的优势,为工业废水处理提供了新的解决思路。Yang LIU等^[47]将三维电化学反应器(3DER)集成到传统生物技术厌氧-缺氧-好氧(A²O)系统中作为预处理单元,用于提高焦化废水的降解。该系统可以去除焦化废水中94.4%的COD和76.2%的总氮,经处理后的焦化废水急性毒性由99%降低至12%。3DER预处理提高了焦化废水的生物降解性,促进了A²O系统中焦化废水的降解。Zhenyu WU等^[48]将三维电化学反应器(3DER)和三维生物膜电极反应器(3DBER)串联组成新型集成系统,3DER主要通过电化学反应氧化/还原来去除COD和氮,而3DBER则通过富集的功能微生物负责硝化过程。在 $15.6 kW \cdot h/m^3$ 的低能耗下,可去除79.63%的COD和76.30%的总氮。

综上,生物炭能够代替传统碳基材料作为电极

材料用于二维生物电化学技术,但二维电极仍存在电子转移速率慢、MFC产电效能低等问题。生物炭作为三维电极作用于BES中能够有效提高电极之间的电子转移速率,同时提供更多的生物催化活性位点。但目前仍缺少能证明在BES系统中关键功能菌群的互营关系及微生物之间电子转移机制的研究。

4 总结与展望

磁性炭能够结合碳材料及导电材料的优势,诱导厌氧系统实现DIET过程,与传统IET过程相比,具有提高污染物降解率、改善厌氧系统稳定性、提升甲烷产量等多方面优势。外加电源结合厌氧系统构建成生物电化学系统,有效促进了微生物生长与增殖,驯化出用于降解污染物的特定微生物,但在外源强化这一方面的研究仍有许多问题需要深入探究:(1)针对外加电压强化厌氧方面的微生物电子传递机制仍不明晰,应深入探究在外加电源诱导下,通过克隆文库、高通量测序、宏基因组技术等途径研究微生物电子传递机制;(2)当前利用一种外源物质强化厌氧系统的研究较多,在多重外源物质的作用下,厌氧系统降解工业废水效能、厌氧系统稳定性以及互营微生物的作用机制有待进一步研究;(3)针对实际工业废水的复杂性,外源物质强化厌氧反应系统的稳定性及经济性有待进一步研究。

参考文献

- [1] 张海兵,周亚松,郭绍辉,等.高级氧化技术处理苯胺废水应用进展[J].工业水处理,2021,41(6):167-172.
ZHANG Haibing, ZHOU Yasong, GUO Shaohui, et al. Advances of advanced oxidation process to treat aniline wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 167-172.
- [2] 王德欣.外源强化厌氧处理费托合成废水的效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
WANG Dexin. Research on enhanced anaerobic treatment of Fischer-Tropsch wastewater with the assistance of exogenous source [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [3] 田帅,朱易春,黄书昌,等.厌氧生物处理低浓度污水研究进展[J].化工进展,2021,40(4):2338-2346.
TIAN Shuai, ZHU Yichun, HUANG Shuchang, et al. Research progress in anaerobic biological treatment of low-strength sewage [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 2338-2346.
- [4] LOVLEY D R. Live wires: Direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(12): 4896.
- [5] 吴明山,马建峰,杨淑敏,等.磁性生物炭复合材料研究进展[J].功能材料,2016,47(7):7028-7033.
WU Mingshan, MA Jianfeng, YANG Shumin, et al. Progress of the magnetic biochar composite materials[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(7): 7028-7033.
- [6] PEREIRA L, DIAS P, SOARES O S G P, et al. Synthesis, characterization and application of magnetic carbon materials as electron shuttles for the biological and chemical reduction of the azo dye Acid Orange 10 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 212: 175-184.
- [7] LI Lingli, TONG Zhonghua, FANG Caiyun, et al. Response of anaerobic granular sludge to single-wall carbon nanotube exposure [J]. Water Research, 2015, 70: 1-8.
- [8] ZHANG Jishi, FAN Chuanfang, ZHAO Wenqian, et al. Improving bio-H₂ production by manganese doped magnetic carbon [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(49): 26920-26932.
- [9] ZHANG Min, LI Jianhua, WANG Yuncui. Impact of biochar-supported zerovalent iron nanocomposite on the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(10): 10292-10305.
- [10] KATO S, HASHIMOTO K, WATANABE K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals [J]. Environmental Microbiology, 2012, 14(7): 1646-1654.
- [11] ZHANG Mingyuan, MA Yunqian, JI Dandan, et al. Synergetic promotion of direct inter species electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with graphite felt in anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2019, 287: 121373.
- [12] LIU Fanghua, ROTARU A E, SHRESTHA P M, et al. Promoting direct inter species electron transfer with activated carbon [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(10): 8982.
- [13] LEE S H, KANG H J, LIM T G, et al. Magnetite and granular activated carbon improve methanogenesis via different metabolic routes [J]. Fuel, 2020, 281: 118768.
- [14] 王福振,万红友,赵子升,等.生物炭负载纳米Fe₃O₄强化活性红2厌氧降解[J].工业水处理,2021,41(5):58-61.
WANG Fuzhen, WAN Hongyou, ZHAO Zisheng, et al. Biochar loaded with Nano-Fe₃O₄ enhances the anaerobic degradation of reactive red 2 [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 58-61.
- [15] 李诗阳.铁氧化物强化厌氧生物处理过程中胞外电子传递及其调控[D].大连:大连理工大学,2019.
LI Shiyang. Enhancement and regulation of extracellular electron transfer in anaerobic biological treatment by iron oxides [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.

- [16] ZHANG Zhaohan, GAO Peng, CHENG Jiaqi, et al. Enhancing anaerobic digestion and methane production of tetracycline wastewater in EGSB reactor with GAC/NZVI mediator [J]. Water Research, 2018, 136: 54–63.
- [17] ZHUANG Haifeng, HAN Hongjun, XU Peng, et al. Biodegradation of quinoline by *Streptomyces* sp. N01 immobilized on bamboo carbon supported Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Biochemical Engineering Journal, 2015, 99: 44–47.
- [18] 谢嘉玮, 朱国营, 谢军祥, 等. 难降解废水生物电化学系统强化处理的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 1–7.
- XIE Jiawei, ZHU Guoying, XIE Junxiang, et al. Research progress on enhanced treatment of refractory wastewater by bioelectrochemical system [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 1–7.
- [19] HUA Tao, LI Shengnan, LI Fengxiang, et al. Microbial electrolysis cell as an emerging versatile technology: A review on its potential application, advance and challenge [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(6): 1697–1711.
- [20] LOGAN B E, RABAIEY K. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies [J]. Science, 2012, 337(6095): 686–690.
- [21] 张璐璐. 直流电场强化活性污泥法处理木质素废水研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.
- ZHANG Lulu. Study on lignin wastewater treatment by direct current enhanced activated sludge approach [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.
- [22] MOSTAFA A, IM S, LEE M K, et al. Enhanced anaerobic digestion of phenol via electrical energy input [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124501.
- [23] 席尚东, 高磊, 刘文宗, 等. 利用生活污水提升厌氧-生物电化学耦合系统处理染料废水的效能及关键功能微生物研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 290–300.
- XI Shangdong, GAO Lei, LIU Wenzong, et al. Domestic sewage enhancing azo dye wastewater treatment in anaerobic digestion-bioelectrochemical system and functional microbial community analysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(2): 290–300.
- [24] XU Yingfeng, GE Zhipeng, ZHANG Xueqin, et al. Validation of effective roles of non-electroactive microbes on recalcitrant contaminant degradation in bioelectrochemical systems [J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 794–800.
- [25] WANG Dexin, HAN Hongjun, HAN Yuxing, et al. Enhanced treatment of Fischer-Tropsch (F-T) wastewater using the up-flow anaerobic sludge blanket coupled with bioelectrochemical system: Effect of electric field [J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 18–26.
- [26] ZHANG Jingli, CAO Zhanping, ZHANG Hongwei, et al. Degradation characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in electro-biological system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 137–142.
- [27] 卢昕悦, 张德龙, 赵泉林, 等. 厌氧生物耦合技术强化硝基芳烃降解的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 156–166.
- LU Xinyue, ZHANG Delong, ZHAO Quanlin, et al. Research progress on the integrated coupling technology of anaerobic biological process for the enhanced biodegradation of nitro-aromatic compounds [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 156–166.
- [28] 曹占平, 李岚, 武鑫霞, 等. 4-氯硝基苯的电辅助微生物转化机制[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(3): 48–53.
- CAO Zhanping, LI Lan, WU Xinxia, et al. Electric-assisted microbial transformation process and mechanism of 4-chloronitrobenzene [J]. Journal of Tiangong University, 2020, 39(3): 48–53.
- [29] BAGCHI S, BEHERA M. Methanogenesis suppression and increased power generation in microbial fuel cell during treatment of chloroform containing wastewater [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 148: 249–255.
- [30] 刘海波, 龙宪钢, 许坤德, 等. 电压和电流对连续电化学厌氧消化的影响[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2098–2101, 2107.
- LIU Haibo, LONG Xiangang, XU Kunde, et al. Effects of voltage and current on electrochemical anaerobic digestion [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(8): 2098–2101, 2107.
- [31] 刘海波, 龙宪钢, 许坤德, 等. 底物浓度和水力停留时间对电化学厌氧消化的影响[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 149–152.
- LIU Haibo, LONG Xiangang, XU Kunde, et al. Influence of substrate concentration and hydraulic retention time on electrochemical anaerobic digestion [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(7): 149–152.
- [32] 王海曼, 曲有鹏, 何伟华, 等. 连续搅拌微生物电化学系统处理高浓度模拟废水的效能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 42–48.
- WANG Haiman, QU Youpeng, HE Weihua, et al. Performance of a continuous stirred microbial electrochemical reactor treating high-strength artificial wastewater [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49(8): 42–48.
- [33] 杨强, 黄冬根, 郭涛, 等. 完全混合式厌氧生物电化学系统处理2, 4-二氯苯酚废水[J]. 南昌大学学报(理科版), 2020, 44(4): 375–379.
- YANG Qiang, HUANG Donggen, GUO Tao, et al. Treatment of 2, 4-dichlorophenol wastewater by completely mixed anaerobic bioelectrochemical system [J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2020, 44(4): 375–379.
- [34] CHEN Hui, LU Donghui, CHEN Linlin, et al. A study of the coupled bioelectrochemical system-upflow anaerobic sludge blanket for efficient transformation of 2, 4-dichloronitrobenzene [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(13): 13002–13013.

- [35] ROZENDAL R A, HAMELERS H V M, RABAEY K, et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment[J]. Trends in Biotechnology, 2008, 26(8): 450-459.
- [36] ARENAS C, SOTRES A, ALONSO R M, et al. Pyrolysed almond shells used as electrodes in microbial electrolysis cell [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 12(2): 313-321.
- [37] JI Xiaoyu, LIU Xue, YANG Wulin, et al. Sustainable phosphorus recovery from wastewater and fertilizer production in microbial electrolysis cells using the biochar-based cathode [J]. Science of the Total Environment, 2022, 807: 150881.
- [38] ZHANG Shaojun, TONG Wei, WANG Mingyu. Graphene-modified biochar anode on the electrical performance of MFC [J]. Ferroelectrics, 2021, 578(1): 1-14.
- [39] 邓丽芳, 董格, 蔡茜茜, 等. 百香果内膜生物炭作为微生物燃料电池阴极催化剂的产电性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(1): 120-128.
- DENG Lifang, DONG Ge, CAI Xixi, et al. Biochar derived from the inner membrane of passion fruit as cathode catalyst of microbial fuel cells in neutral solution [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(1): 120-128.
- [40] 吴娜娜, 郑璐, 李亚峰. 三维电极法处理有机废水的研究进展 [J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 11-15.
- WU Nana, ZHENG Lu, LI Yafeng. Research progress in the treatment of organic wastewater by the three-dimensional electrode method [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(8): 11-15.
- [41] 张轩, 宋小三, 王三反. 电化学三维电极技术处理废水的研究与应用进展 [J]. 应用化工, 2021, 50(2): 532-535.
- ZHANG Xuan, SONG Xiaosan, WANG Sanfan. Research and application of electrochemical three-dimensional electrode technology in wastewater treatment [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(2): 532-535.
- [42] REN Guoping, HU Andong, HUANG Shaofu, et al. Graphite-assisted electro-fermentation methanogenesis: Spectroelectrochemical and microbial community analyses of cathode biofilms [J]. Bioresource Technology, 2018, 269: 74-80.
- [43] YIN Changkai, SHEN Yanwen, YUAN Rongxue, et al. Sludge-based biochar-assisted thermophilic anaerobic digestion of waste-activated sludge in microbial electrolysis cell for methane production [J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 315-324.
- [44] GUO Yating, RENE E R, HAN Bingyi, et al. Enhanced fluoroglucocorticoid removal from groundwater in a bio-electrochemical system with polyaniline-loaded activated carbon three-dimensional electrodes: Performance and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 126197.
- [45] YIN Tao, ZHANG Hui, YANG Guoqiang, et al. Polyaniline composite TiO₂ nanosheets modified carbon paper electrode as a high performance bioanode for microbial fuel cells [J]. Synthetic Metals, 2019, 252: 8-14.
- [46] DONG Jun, WU Yue, WANG Chengye, et al. Three-dimensional electrodes enhance electricity generation and nitrogen removal of microbial fuel cells [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2020, 43(12): 2165-2174.
- [47] LIU Yang, WU Zhenyu, PENG Pin, et al. A pilot-scale three-dimensional electrochemical reactor combined with anaerobic-anoxic system for advanced treatment of coking wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 258: 110021.
- [48] WU Zhenyu, LIU Yang, WANG Siyuan, et al. A novel integrated system of three-dimensional electrochemical reactors (3DERs) and three-dimensional biofilm electrode reactors (3DBERs) for coking wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2019, 284: 222-230.
- [作者简介] 梁茹婷(1998—), 硕士。E-mail: 1821563048@qq.com。
通讯作者: 庄海峰, 副教授, 博士。E-mail: zhuanghaifeng1984@163.com。
- [收稿日期] 2023-03-28(修改稿)