

# 精细化工®

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

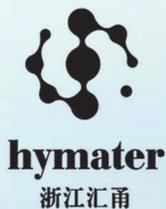
### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



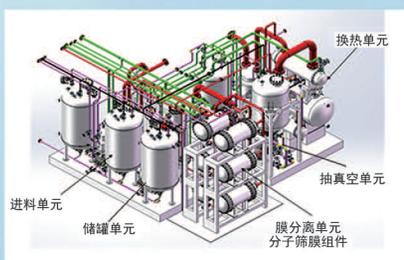
扫描二维码关注我们

## 《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

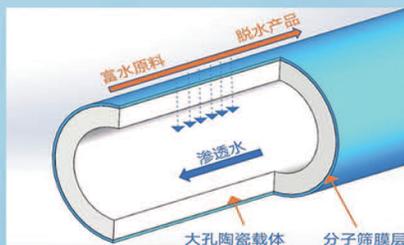


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

## 微生物脱盐燃料电池高效除盐研究进展

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

(1. 中国农业科学院都市农业研究所, 四川 成都 610200; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

**摘要:** 微生物脱盐燃料电池 (MDC) 是一种新兴的绿色可持续循环能源技术, 利用微生物胞外呼吸作用同步驱动除盐、产电及降解有机污染物。首先, 概括了传统能源密集型除盐技术 (热浓缩法和膜法) 的能耗及局限性; 然后, 介绍了 MDC 运行机制、耦合系统及可持续发展影响因素; 重点阐述了多种 MDC 耦合工艺协同高效处理废水的研究进展及其可持续发展面临的挑战; 最后, 展望了 MDC 在高效、可持续和低碳废水处理、盐水淡化和能源/资源回收方面的研究前景。

**关键词:** 微生物脱盐燃料电池; 耦合系统; 除盐; 膜污染; 生物膜

中图分类号: TM911.45; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0465-14

### Research progress on microbial desalination cell with high desalination efficiency

LIU Chongtao<sup>1</sup>, LI Tong<sup>1</sup>, LIU Zhuangzhuang<sup>2</sup>, LI Yangyang<sup>2</sup>, SONG Jianchao<sup>1</sup>, TAO Xiuping<sup>1\*</sup>

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

**Abstract:** Microbial desalination cell (MDC) is an emerging green and sustainable energy recycling technology, which utilizes microbial extracellular respiration to simultaneously achieve desalination, electricity generation and degradation of organic pollutants. Herein, the energy consumption and limitations of conventional energy-intensive desalination techniques (thermal concentration and membrane processes) were summarized. The operation mechanism, coupling systems and sustainable development influencing factors of MDC were then introduced, with an emphasis on the collaborative efficient treatment of wastewater by multiple MDC coupled technologies and the challenges for sustainable development. Finally, the future strategies were discussed from the perspective of MDC in efficient, sustainable and low-carbon wastewater treatment, saltwater desalination and energy/resource recovery.

**Key words:** microbial desalination cell; coupling system; desalination; membrane fouling; biofilms

水是生命之源, 而淡水资源的短缺和污染已成为当今世界面临的重大挑战, 据预测, 到 2025 年世界上 2/3 的人口将生活在资源匮乏的环境中<sup>[1]</sup>。为了缓解这一问题, 废水必须在排放前得到有效处理, 或探寻全新的淡水资源。传统废水处理技术 (如厌氧/好氧工艺) 和淡化技术 (如膜法和热法) 属于能源密集型, 且建设和运行成本高<sup>[2-3]</sup>。厌氧序批式反

应器、上流式厌氧污泥床反应器、膜生物反应器等厌氧/好氧技术降解废水中氮磷有机物, 处理出水可用于农田灌溉、工业、生活的非饮用水等途径<sup>[4]</sup>。含盐废水淡化工艺, 如热法、膜法、冷冻、离子交换等<sup>[5]</sup>可满足清洁和安全饮用水供应需求, 有助于缓解缺水问题, 但仍需大量电能或热能。根据国际海水淡化协会 2015 年统计, 在 150 个国家中约有

收稿日期: 2023-03-30; 定用日期: 2023-05-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230250

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32272934); 中国农业科学院科技创新工程项目 (ASTIP-CAAS)

作者简介: 刘崇涛 (1994—), 男, 博士生, E-mail: 82101221070@caas.cn。联系人: 陶秀萍 (1969—), 女, 研究员, E-mail: taoksiuping@caas.cn。

18426 个淡化厂运行提供淡水量  $8.68 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$ 。传统淡化工艺的能源投入需求为：反渗透 (RO)  $2.0 \sim 7.5 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ；多级闪蒸 (MSF)  $10 \sim 48 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ；多效蒸馏 (MED)  $5 \sim 25 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ ；机械蒸汽再压缩 (MVR)  $7 \sim 17 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。另外，由化石燃料驱动的 MSF 会加剧温室气体的排放<sup>[8]</sup>。废水中所含的能量范围  $1.8 \sim 2.1 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ <sup>[9-10]</sup>，这与实际除盐所需的能耗相当，若能成功利用废水中蕴藏的能量为盐水淡化过程提供动力，将对环保和节能产生深远意义。因此，开发一种集废水处理和盐水淡化于一体的可持续节能系统是刻不容缓的。

近 10 年来，兼备盐水淡化和能源再生的水处理系统——微生物脱盐燃料电池 (MDC) 应运而生，此工艺利用微生物燃料电池 (MFC) 和电渗析 (ED) 有效耦合同步实现废水净化、盐水淡化及能源转化。与 MFC 相比，MDC 系统是通过在阳极室和阴极室之间插入阴离子交换膜 (AEM) 和阳离子交换膜 (CEM)，额外增添一个脱盐室，利用阴阳极间产生的电势来驱动原位脱盐。当阳极室中的细菌氧化可生物降解底物并产生电子和质子时，中间脱盐室中的阴离子 (如  $\text{Cl}^-$ ) 迁移到阳极，阳离子 (如  $\text{Na}^+$ ) 被吸引到阴极进行电荷平衡，而电子流经外电路传递至阴极室完成闭合回路<sup>[11]</sup>。值得注意的是，对于淡化  $1 \text{ m}^3$  盐水，无需任何外界能量投入的 MDC 系统能以 90% 的效率产生  $1.8 \text{ kW} \cdot \text{h}$  的电力，而反渗透淡化耗能  $2.2 \text{ kW} \cdot \text{h}$ <sup>[12]</sup>。另外，MDC 可从有机废水和含盐废水中回收多种增值产品 (如生物氢、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、腐殖质等)<sup>[13-14]</sup>，同时能量回收比传统除盐技术的能源输入提升 2.8~3.3 倍<sup>[15]</sup>。因此，MDC 有潜力成为一个独立的脱盐程序，也可升级改造为预处理单元，以减轻现有反渗透或热浓缩系统中的盐分或溶解固体过载负荷而降低能耗。

鉴于此，本文总结分析目前传统除盐技术、MDC 及其耦合系统的研究进展，详细阐述影响 MDC 性能的主要限制因素，探讨 MDC 的应用前景以及发展方向，以期为后续的探索提供有价值的理论参考。

## 1 传统除盐技术

含盐废水处理一般指去除水中总溶解固体的同时将难降解的有机污染物净化的工艺。废水的零排放必须通过多环节的预处理以及盐分综合管理的方式，从而达到低浓度高盐废水的杂质物过滤和分离效果。传统污水处理及回收利用技术发展已相对成熟，目前热浓缩法、膜法等技术广泛应用于含盐废水处理领域。

### 1.1 热浓缩法

#### 1.1.1 MSF 技术

MSF 工艺是一个高能耗的过程，其工作原理是将加热到饱和温度的高盐废水经过多个逐级降低压力的闪蒸室 (加快进水的沸腾和汽化)，其中每一级产生的水蒸气与预热后的海水发生冷凝作用生产淡水，这种回热作用既能提高 MSF 的经济性，又能达到盐水分离的效果。目前，MSF 多应用于海水淡化工程中，处理量约  $5 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，其脱盐应用占全球的 18%，而采用 MSF 的除盐工厂约占 2.1%<sup>[8]</sup>。MSF 通过高温高压相变实现除盐，其热能投入与回收易导致高投资和运营成本、过度使用制冷剂及设备结垢和腐蚀风险增加等<sup>[8]</sup>。为突破 MSF 高效可持续发展的瓶颈，MSF 主要研究方向是利用清洁能源代替传统能源来解决资源利用率低、设备结垢等问题<sup>[16]</sup>。

#### 1.1.2 MED 工艺

在 MED 过程中，含盐废水通过蒸气加热到沸腾温度，被喷洒到第一个效应蒸发器表面，而来自第一个效应器中未蒸发的盐水被输送到第二个效应发生进一步蒸发，而后在每个后续效应中重复此过程，造成的蒸气通过冷凝而产生淡水<sup>[17]</sup>。MED 常规处理量在  $5.0 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{d}$  之间，脱盐应用占全球的 7%，而采用 MED 的除盐工厂约占 5.6%<sup>[8]</sup>。MED 系统作为典型的慢时变系统，其效率取决于运行温度，而在热力学上比 MSF 更高效，且低温多效蒸发是所有热浓缩过程中最有效的<sup>[17]</sup>。但 MED 过程仍不可避免地遭受结垢污染，致使系统耗能增加、淡化效率降低，甚至需要定期停机除垢；当效数增加时，蒸发器的传热温差损失会加大，蒸气利用率显著下降<sup>[17]</sup>。

#### 1.1.3 MVR 技术

MVR 技术是继多效蒸发技术、蒸气喷射压缩技术之后的第三代节能蒸发技术。基于高温高压的压缩蒸气作为热源，反复循环利用二次蒸气的冷凝潜热完成蒸发结晶除盐，实现结晶盐的资源回收与蒸发冷凝液的回用<sup>[5]</sup>。目前，主要采用机械蒸气压缩或蒸气喷射压缩机实现压缩蒸气并提供能源<sup>[18]</sup>。据统计，MVR 技术在全球的热分离系统中占比约为 33%，与传统 MED 相比，其优势在于避免了终端多效蒸发器剩余蒸气的热损失，节能效率达到 30%~70%，已被广泛应用于食品医药、海水淡化、污水处理及纺织印染等工业领域<sup>[19]</sup>。由于 MVR 蒸发模式的处理容量较小，其生产淡水的成本通常大于 MSF 和 MED，且在实际除盐工艺中仍处于研究和工业试运行阶段，面临着诸多挑战：(1) 驱动 MVR 蒸发系统运营的压缩机性能指标和稳定性低下；

(2)传统的气液分离设备因分离效率低易冲击甚至损坏压缩机<sup>[8,18]</sup>, 未来需更深层次的改善和提高。

## 1.2 膜法

### 1.2.1 反渗透/正渗透

反渗透利用聚合材料半透膜(选择性渗透水, 不透过溶解性的盐或离子, 盐分截留率99.4%~99.8%), 外界施压于浓缩液使废水逆向渗透, 进而实现水与溶质分离<sup>[20]</sup>。目前, 反渗透脱盐水产量为 $6.55 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$ , 占脱盐水量的69%。反渗透工艺存在多个缺陷, 即相对较低的水回收系数、结垢和生物污垢以及高电能消耗等, 特别是由压力驱动引起的膜污染, 并且考虑到废水组分复杂多变, 独立的膜工艺不足以有效去除所有污染物。与凭借外压驱动的膜过程不同, 正渗透(FO)是由浓缩驱动液和低浓缩进料液之间的梯度差引起渗透压差而驱动的。与反渗透相比, 正渗透因其高溶质截留率、低能耗和低结垢倾向而实现高水分回收率而备受关注, 是处理含盐废水的合格候选者。同时, 正渗透具备驱动液的高渗透强度(水通量高且进水盐度范围广), 相比反渗透(盐质量分数为6%~11%), 正渗透可适应更低质量分数的盐(<3%), 脱盐率可达96%以上<sup>[21]</sup>。然而, 正渗透需对驱动液进行资源回收, 这仍是一个技术上具有挑战性且基本上属于高能耗的过程。

### 1.2.2 纳滤

纳滤(NF)是介于超滤(UF)膜和反渗透膜之间的一种绿色膜分离技术, 可截留相对分子质量200~1000的有机物及多价离子, 其工作机理主要是通过静电相互作用阻碍多价离子的渗透, 使纳滤膜在较低的压力下仍可具有较高的脱盐性<sup>[22]</sup>。另外, 纳滤膜属于压力驱动型膜, 与反渗透相比, 纳滤分离技术操作压力低、膜通量大、浓缩水排放少<sup>[23]</sup>, 常应用于海水淡化、饮用水制备等领域。尽管纳滤技术较传统工艺有广泛的应用前景, 仍然存在一些尚未解决的问题限制膜操作的竞争力和成本效益, 尤其是在避免膜污染/结垢、改善溶质之间的分离纯化效果、膜的耐化学性和使用寿命以及对典型污染物的排斥不足等方面<sup>[23]</sup>。

### 1.2.3 电渗析/反向电渗析

电渗析/反向电渗析(RED)是利用电势作为驱动力, 通过特定的离子渗透膜来分离离子的电化分离过程。反向电渗析与电渗析来运行操作类似, 因其具有反向电极和间歇极性, 可随时转换系统的盐水和产物通道, 盐分离子被吸引到相反方向而实现分离<sup>[24]</sup>。二者存在诸多共同点, 如低水质(高浓悬浮物和溶解物、高结垢性、高耐氯性、高回收率)、较低预处理要求<sup>[25]</sup>。然而, 电渗析/反向电渗析已成

功应用于咸水、海水及淡盐水处理, 但系统操作运行的电能功耗相对较高, 大多以小规模处理为主, 同时电渗析脱盐的规模扩大因离子交换膜(IEM)的结垢、污染和渗透选择性方面仍存在局限性<sup>[26]</sup>。目前, 全球使用电渗析/反向电渗析工艺的淡化量相当于 $1.9 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 约占全球除盐总能力的2%<sup>[8]</sup>。

## 2 微生物脱盐燃料电池

近年来, MFC作为一种可用于废水处理和生物发电的新型技术, 而MDC利用MFC的原理被设计衍生成脱盐操作系统。MDC系统组件由阳极室、阴极室及在二者间引入连接阴阳离子交换膜的脱盐室构成。在此系统中, 阳极室提供微生物将储存在有机物中的生化能量转化为电能的操作空间, 中间室执行盐水淡化步骤, 而电子回路在阴极室完成<sup>[11]</sup>。由于阴阳极间存在电势, 为保持电中性, 阴阳离子由脱盐室向阳阴两室迁移。整个脱盐过程的效率高达99%以上, 且产生的净能量远远超过运行该系统所投入的外界能量<sup>[27]</sup>。

### 2.1 MDC 运行机制

标准MDC配置为由脱盐室、阳极和阴极室组成的三腔室系统, 当含有有机物的废水注入阳极室时, 电活性微生物以浮游和生物膜的形式生长(附着在电极表面), 生物质的快速积累增加了电化势, 并启动了生物催化过程<sup>[28]</sup>。当产电微生物氧化降解有机物, 释放电子和质子, 电子通过外部电路传输到阴极用于还原终端电子受体, 即阴极室的氧。此时由于阴阳极之间存在电位差, 为维持电荷平衡, 脱盐室的阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等)与阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等)分别自由迁移到相应的阳阴腔室, 电子参与氧化还原反应形成水而完成生物产电<sup>[29-30]</sup>, 其原理如图1所示。

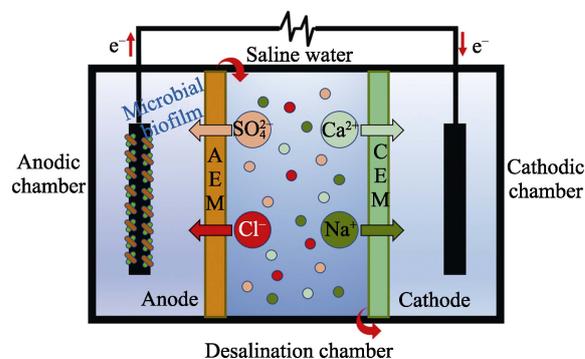


图1 MDC 工作机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MDC working mechanism

微生物活动的主要能源一般由生活废水<sup>[31]</sup>、工业废水<sup>[32]</sup>、农业废水<sup>[33]</sup>等提供, 值得注意的是, 阴

极室的好氧和阳极室的厌氧环境要求受到严格调控。O<sub>2</sub> 从阴极室向阳极室的渗透是 MDC 中好氧生物催化剂的主要缺点，这是因为，氧向阳极室的扩散对阳极表面上形成的生物膜活性有抑制作用，但脱盐室的存在提供了一个缓冲带，最大限度地减少了 O<sub>2</sub> 向阳极的渗透。因此，MDC 的能量生产和盐分去除是通过整体的生物活性实现的。

## 2.2 MDC 耦合系统

迄今为止，大多数研究<sup>[11,34-35]</sup>发现，MDC 系统的脱盐产电效率和资源回收面临着诸多挑战，如高内外阻、低压频现、离子转移引起的膜污染/结垢以及 pH 失衡和微生物活力低等。鉴于此，本节总结了关于克服一些运行（即 pH 波动、离子运输、微生物优化等）和工程（即反应器配置、电极/膜开发、污染控制等）挑战而提出的可能解决方案，重点是关于 MDC 系统集成的升级改造，进而证实 MDC 的基本构型演变具备可持续、低成本、环境友好的能源回收和废水处理的优点。

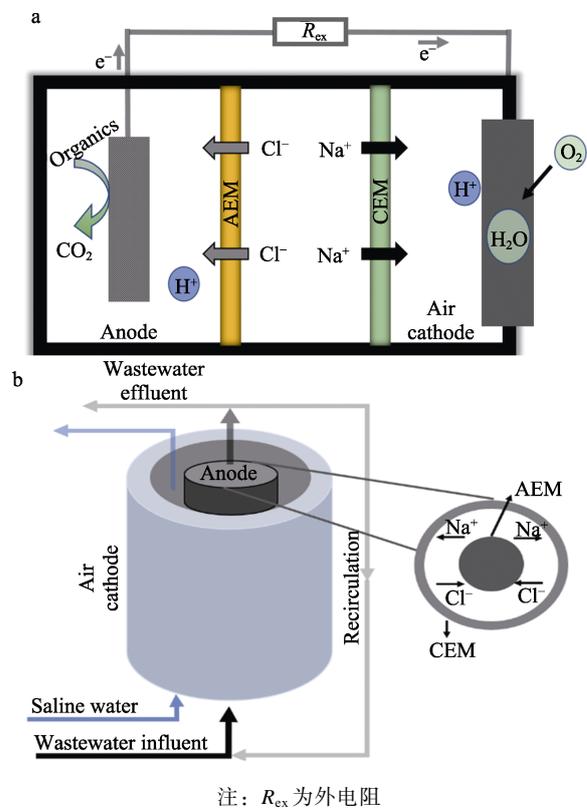
### 2.2.1 空气阴极 MDC

最初 MDC 系统是以阴极液铁氰化物作为电子受体而操作运行的<sup>[35]</sup>，尽管铁氰化物具备高阴极电位并实现更快的还原动力学，但因其高昂成本和毒理特性而不适用于大规模工艺。采用 Pt/C 为催化剂的碳布电极，利用 O<sub>2</sub> 作为电子受体的空气阴极 MDC（ACMDC）能在一次循环中将水中的盐度降低 63%<sup>[36]</sup>（图 2a）；同样，也可使用四甲氧基苯基卟啉钴为催化剂、活性炭作为比表面积扩增材料来改善 MDC 的性能<sup>[37]</sup>。因此，高还原潜力、低毒性效应和广泛可获得性的氧被认为是 ACMDC 较为实用的末端电子受体<sup>[38]</sup>。尽管 ACMDC 拥有低碳潜力和成本效益等众多优势，但仍面临着不少的制约挑战，阻碍其高效发展。

在操作环境下，ACMDC 的氧化还原动力学缓慢<sup>[39]</sup>，为保证阴极液维持某一水平的溶解氧需机械设备的的高输入功率、提升系统氧还原动力学特性，通常使用昂贵金属催化剂（如 Pt、Pd、Au、Ag 等）来修饰电极以高效还原 O<sub>2</sub>，同时在不同 pH 环境下运行会进一步加大阴极还原力<sup>[40]</sup>。此外，还开发过渡金属家族如 FeOOH、CoOOH、MnO<sub>x</sub>、WO<sub>3</sub>、钴-聚吡咯（Co-PPY）的其他金属氧化物或金属-有机催化剂作为电子中介体，通过表面改性加快电子转移提升功率输出<sup>[30,41]</sup>。为缓解昂贵催化剂的频繁更换成本和有毒特性，可将空气阴极暴露于大气中来优化阴极中的氧转移，以及使用具有超高比表面积的活性炭、碳纤维、石墨烯等来提升氧还原水平，从而淘汰高昂催化剂<sup>[38,42]</sup>。

管状的上流式 MDC（UMDC）反应器充分表现

出对 O<sub>2</sub> 最大化利用的特征（图 2b），其内室用作阳极，外室执行脱盐功能，与大气直接接触的最外层被用作阴极，因阴极管状式结构具有更大的比表面积，从而有利于最大化脱盐<sup>[43]</sup>。UMDC 的主要优势是无需与外部混合，由反应器内的渗透压力而快速启动，且废水回收率高；阳极室内的微生物停留在悬浮液中，高效降解有机物<sup>[44-45]</sup>。UMDC 被认为是理想的实际除盐系统，在此单元中，当流量为 100 mL/h 时，脱盐室除盐率达到最大，为 42%，化学需氧量（COD）去除率为 72%<sup>[46]</sup>。因此，该技术具备更高的除盐效率、高功率密度且更易规模放大化<sup>[44]</sup>。



注：R<sub>ex</sub> 为外电阻  
图 2 ACMDC (a)<sup>[36]</sup>和 UMDC (b)<sup>[43]</sup>示意图  
Fig. 2 Schematic diagrams of ACMDC (a)<sup>[36]</sup> and UMDC (b)<sup>[43]</sup>

### 2.2.2 生物阴极 MDC

正如上述面临诸多限制性因素的 ACMDC，尤其是，采用昂贵催化剂的 MDC 系统不可能成为可持续发展的重点方向。若阴极被替代为生物阴极（BMDC），可通过强化生物膜高效持续地完成产电和脱盐过程（图 3a）。生物电极利用其表面或阴极液中存在的微生物群落来催化发生还原反应<sup>[28]</sup>。由于生物催化剂具有自我再生性和可持续性<sup>[37]</sup>，微生物群落中电活性细菌在阴极生物膜内充当催化剂，并促进氧化还原反应，从而提高库仑效率（CE）和强化脱盐性能<sup>[34]</sup>。此外，高密度的生物膜可赋予更

高的额外能量,提升阳极电位来优化生物电极反应,以减少 MDC 的启动时间而改善电池能效<sup>[29]</sup>。

根据阴极室末端电子受体的类型,生物电极可分为好氧阴极和厌氧阴极。在好氧 BMDC 中, O<sub>2</sub> 作为电子受体,而在厌氧阴极中,多种阴极液作为电子受体。CLAUWAERT 等<sup>[47]</sup>研究发现,电养细菌是一种能迅速直接或间接从阴极接收电子的微生物,可以利用多种末端电子受体,包括 O<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe<sup>3+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或 CO<sub>2</sub>。WEN 等<sup>[34]</sup>构建了一个以好氧菌群为生物催化剂的好氧 BMDC,系统最大产电为 136 mV,优于传统 ACMDC,且 CE、脱盐率和总脱盐速率分别为 96.2%、92%和 28.3 mg/h,表明生物催化剂可提高除盐效率及整体性能。提升好氧生物阴极效率的关键核心在于阴极上培养的一层有氧生物膜,通过提高氧浓度,致使更多的电子被用于阴极部分的还原而提高阴极效率。而对于建立厌氧生物催化体,可通过可旋转的导电圆盘周期性地切换阳极和阴极的极性<sup>[48]</sup>或者使用厌氧兼性自养菌预富集工艺的生物阴极<sup>[49]</sup>,为 CO<sub>2</sub> 转化为有机化合物提供电子和能量。

传统 BMDC 可以通过添加不同生物阴极来优化性能,如厌氧氨氧化菌群实现脱碳除氮,其最大电流密度和盐分去除率分别为 0.092 W/m<sup>3</sup> 和 25.5%<sup>[50]</sup>。光生物藻类也可修饰生物阴极形成绿色环保型的光生物 MDC (PMDC, 图 3b),藻类被用作反应器中的电子受体,通过就地取碳的光合作用同步促进 O<sub>2</sub> 产生和 COD 去除。因此,PMDC 的性能主要取决于在暗周期和光周期中光的可用性<sup>[51]</sup>。

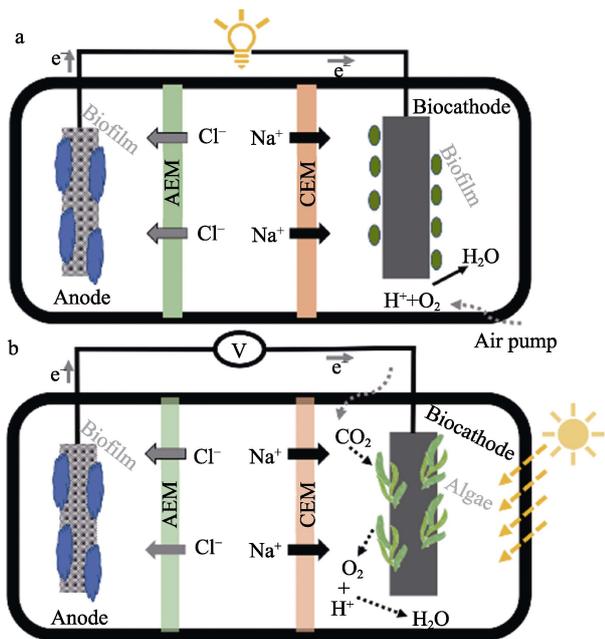


图 3 BMDC (a)<sup>[29]</sup>和 PMDC (b)<sup>[51]</sup>示意图  
Fig. 3 Schematic diagrams of BMDC (a)<sup>[29]</sup> and PMDC (b)<sup>[51]</sup>

KOKABIAN 等<sup>[52]</sup>对比了 3 种不同操作模式(序批、连续和光生物反应器)下 PMDC 的运行效率,结果发现,序批模式适用于生物产电(最大输出电压为 167 mV、功率密度为 753.75 mW/m<sup>3</sup>、盐分去除率为 27%);而连续和光生物反应器的 MDC 更倾向于藻类生物质生产[生物量增长率达 7 mg/(L·h)]。PMDC 有助于同步驱动除盐、废水处理和藻类生物量生产<sup>[45]</sup>,且其优势在于不需要昂贵的催化剂、更低的建造和运营成本,以及在阴极室中生产增值化学品<sup>[53]</sup>。

### 2.2.3 堆叠式 MDC

通过在阳极室和阴极室之间插入多对 IEM,提高电荷转移效率(CTE),加速离子在膜组件间迁移而实现高效除盐<sup>[38]</sup>,称之为堆叠式 MDC (SMDC, 图 4)。该系统通过引入交替的 AEM 和 CEM 而构建稀释池和浓缩池,电子在电极间转移导致腔室内的离子对跨膜迁移,导致 CTE 和总脱盐率(TDR)增加<sup>[54]</sup>;此外,微生物电池堆栈架构的成本效益高且更益于强化能量回收。CHEN 等<sup>[55]</sup>开发了第一个 SMDC 原型,运用两对 CEM 和 AEM 构建两个脱盐室和一个浓缩室来提升除盐速度,且 TDR 是单室 MDC 的 1.4 倍。

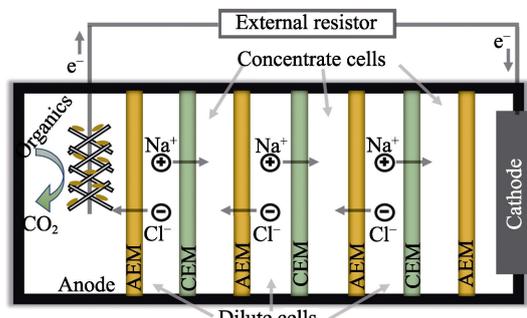


图 4 SMDC 示意图<sup>[54]</sup>  
Fig. 4 Schematic diagram of SMDC<sup>[54]</sup>

由于 SMDC 采用生物电化学机制,改变操作参数[电极连接方式(串联或并联)、水力流动方法等]可能会影响产电脱盐性能。KIM 等<sup>[56]</sup>考察了 4 个 SMDC 的串联配置运行性能(单个 MDC 包含 5 个脱盐室),其脱盐率为 44%,CTE 为 430%。另外,限制膜间距可将高内阻造成的能量损失最小化,从而使 SMDC 产生的功率与单个淡化室 MDC 的相似。CHOI 等<sup>[57]</sup>测试了处理生活污水的 5 种堆叠模式(串联并流型、并联并流型、串联串流型、并联串流型和单联串流型),结果表明,与串流相比,串联并流型电极发电量提高了 15%~20%,CE 提高了 80%~85%。QU 等<sup>[58]</sup>采用液压连接的连续流 4 室 SMDC 模式,盐溶液的水力停留时间(HRT)从 1 d 增至 2 d,

总 NaCl 去除率从 76% 增加到 97%，但 CE 由 49% 降至 35%，可见 MDC 单元数的增加赋予了模式积极的除盐性能。

阻碍 SMDC 性能高效发挥的主要因素是增加 IEM 会导致系统高内阻，而引入叠加构型能提高 CTE，加大净能量增益，提升脱盐能效<sup>[55]</sup>。此外，优化 IEM 厚度和脱盐室距可降低内阻，实现更经济高效的离子与水分分离净化<sup>[56]</sup>。IEM 的引入还增加了多个腔室，导致阴、阳极室之间的 pH 失衡、阳极液酸化和过电位。阳极室的酸化主因是 IEM 的存在阻碍了有机物氧化释放的质子迁移到阴极室，阳极液 pH 的大幅降低会影响微生物活性，而阴极室中的 pH 升高也会造成潜在损失<sup>[54]</sup>。然而由于有机介质在 SMDC 构型中的一系列流动，pH 失衡在 SMDC 中不如在单 MDC 结构中更为明显，从而消除了较大的 pH 波动<sup>[58]</sup>。ZUO 等<sup>[59]</sup>在 SMDC 的运行期间多次周期性更换电极液，不仅解决了 pH 的波动，还实现了 93.4% 脱盐率、11.8 W/m<sup>3</sup> 发电量、202.1 mA 电流。GE 等<sup>[60]</sup>采用由 10 对淡化室组成的 SMDC，在脱盐过程中保持阳极液 pH=6.5，阴极液 pH<8.0，此构型将 CTE 提高了 450%，TDR 为 90.8 mg/h。

2.2.4 循环式 MDC

LUO 等<sup>[11]</sup>和 KIM 等<sup>[54]</sup>研究发现，MDC 产生的电流并非随时间线性增加，在运行后期电流的递减是因基质损耗而引起，进而阐明 pH 可直接影响 MDC 的发电和脱盐执行能力。微生物活力对 pH 差异极其敏感，大部分微生物酶功能在 pH 6~8 范围内发挥作用，且 pH 失衡对阳极电极反应的影响比阴极更大<sup>[54,61]</sup>。LUO 等<sup>[62]</sup>研究发现，在 MDC 单个运行周期后阳极液 pH 低至 4.1，阴极液 pH 高达 10.0，可能导致电池电压显著降低，且阴极电解液 pH 增至 8.0，可使电池电压降低 59 mV<sup>[54]</sup>。

因此，改变阳极液体积或投加酸和碱可以最大限度地消除 MDC 内的 pH 失衡<sup>[55,62]</sup>。然而，此步骤会增加能耗投入，且添加控制 pH 的化学物质成本高昂。继而，开发了一种在电池中交替循环利用阴阳极液的创意性工艺来中和电池 pH，称为循环 MDC (RMDC, 图 5)。

在 RMDC 单元系统中，电解液通过阳极室和阴极室之间的外部通道循环，此通道应优先考虑细管，以避免在腔室内产生相等的电位<sup>[63]</sup>。QU 等<sup>[63]</sup>添加 50 和 25 mmol/L 磷酸缓冲液 (PBS) 测试 RMDC 时，产生的最大功率密度分别为 931、776 mW/m<sup>2</sup>，显著高于传统未循环的装置单元，且二者的盐分质量分数也分别降低了 34%、37%，表明较低浓度的 PBS 更能有效提升除盐效率。值得注意的是，阳极和阴极电解液的再循环对电池 CE 产生不利影响，主要

是阴极室中回收阳极基质的有氧降解，导致 CE 从 60% 降至 20%。KIM 等<sup>[54]</sup>建议，用析氢代替阴极的氧还原，以消除此类问题。

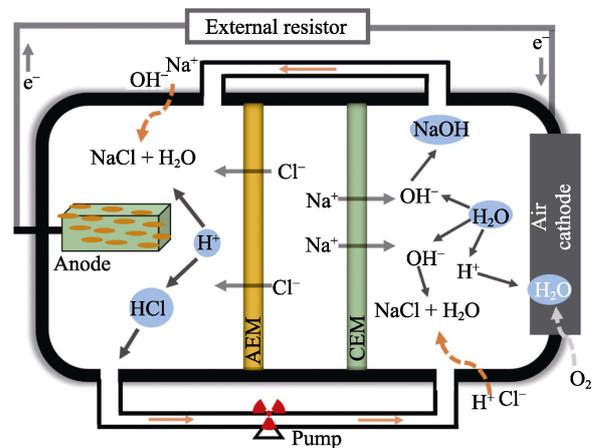


图 5 RMDC 示意图<sup>[63]</sup>  
Fig. 5 Schematic diagram of RMDC<sup>[63]</sup>

综上所述，RMDC 通过优化再循环来最小化由微生物氧化造成的能量损失，有可能成为一种有前景的高效除盐系统。

2.2.5 电容型 MDC (CMDC)

在传统的 MDC 中，污水除盐步骤通常会浓缩阴、阳极室的正负离子浓度，可能会引起电解液 pH 骤变而抑制微生物生存，继而因频繁更换电解液、调节循环水的总溶解固体 (TDS) 而投入资本增加<sup>[64]</sup>。为缓解离子积累影响水循环再利用的问题，采用电容去离子 (CDI) 与 MFC 技术耦合实现无需能量投入的自发除盐系统<sup>[65]</sup> (图 6)。此装置在具有高比面积的电极上配备双层电容器，当盐水溶液在两电极之间流动时，离子被吸附并暂时储存在双层电容器上，而当电势消除后，离子回流到液体中，继而通过电极的“电化学盐吸附”脱除离子，以减缓阳极室和阴极室的盐污染<sup>[65-66]</sup>。

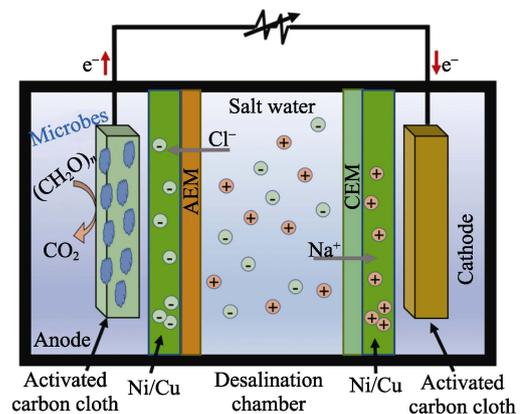


图 6 CMDC 示意图<sup>[65]</sup>  
Fig. 6 Schematic diagram of CMDC<sup>[65]</sup>

CDI 单元一般包含两个构架 [ IEM 和活性炭布 (ACC)], 从盐水中迁移的离子在 CDI 单元被电容器收集, 可有效避免 pH 失衡, 此配置使脱盐率比传统 MDC 高 7~25 倍<sup>[27]</sup>。

FORRESTAL 等<sup>[27]</sup>利用 ACC 作为电极, 通过形成电容性双层来吸附离子, 以电化学离子吸附机制去除了约 69.4% 盐分, 而阳极和阴极室的盐度无任何波动。STOLL 等<sup>[67]</sup>使用 CMDC 反应器处理岩石矿采废水, 该批量运行的微生物动力系统利用吸附和生物降解实现了 6.4 mg/h 的有机物去除率, 以及脱盐率 36 mg TDS/g ACC。CMDC 可以在放电和短路两种模式下运行, 使离子从 IEM 中解吸出来。YUAN 等<sup>[65]</sup>研究发现, 放电模式的脱盐率 [ 200 mg/(L·h) ] 高于短路模式 [ 135 mg/(L·h) ]。LIANG 等<sup>[68]</sup>曾证明, 在内阻较高的 MDC 情况下, 并联 CMDC 可以获得高的除盐率, 而内阻较低的 MDC 则通过串联来解决。CMDC 的主要优点是采用连续模式从电极中除盐, 防止电解液 pH 的波动以及阻止离子迁移导致工艺整体效能下降<sup>[44]</sup>。

#### 2.2.6 离子交换树脂 MDC (IRMDC)

在 MDC 除盐过程中, 盐水浓度和电导率的降低会导致欧姆电阻大大增加, 这也将极大限制产电量和脱盐速率<sup>[35]</sup>。因此, 通过具有较高电导率的阴、阳离子交换树脂填充 MDC 脱盐室来建立 IRMDC 系统 (图 7), 离子交换树脂在溶液中充当离子导体, 以稳定欧姆电阻而降低装置功耗<sup>[44,69]</sup>。然而, 在 IRMDC 实际操作中, 废水中除了 NaCl 外还含有其他盐分, 系统的整体性能可能会受到抑制, 主要是废水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  易沉积在树脂表面而导致结垢, 反过来阻碍离子迁移而增加电池内阻。另外, 在阳极室厌氧的条件下  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原为  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 并作为电子受体与阳极竞争, 降低 CE<sup>[70]</sup>。

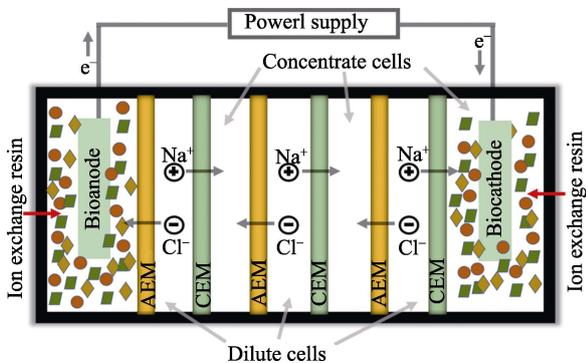


图 7 IRMDC 的示意图<sup>[69]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of IRMDC<sup>[69]</sup>

MOREL 等<sup>[71]</sup>操作 IRMDC 系统处理递增进水的 NaCl 溶液 (质量浓度为 2~10 g/L), 脱盐率可提高 1.5~8.0 倍。与传统 MDC 的欧姆内阻 (5.5~12.7  $\Omega$ )

相比, IRMDC 的欧姆内阻稳定在 3.0~4.7  $\Omega$ 。因此, IRMDC 在电池的脱盐性能和产电效率方面均具有灵活的提升空间。

#### 2.2.7 渗透式 MDC (OMDC)

正渗透在无外界能量输入的条件下利用溶质间的渗透压驱动水迁移, 而在传统 MDC 中加入正渗透替代 AEM 以优化系统耦合为 OMDC 装置<sup>[72-74]</sup> (图 8)。在 OMDC 系统中, 由于驱动液和进料液的化学势差异形成水通量, 而正渗透膜允许水从阳极流向脱盐室, 同时减缓盐离子自由迁移, 此时质子伴随水通量转移, 使阳极的 pH 低于传统 MDC<sup>[72,75]</sup>。利用 OMDC 广泛的废水处理能力, 可最大限度地提高生物发电量, 并降低渗透反应器所需的压力<sup>[75]</sup>。

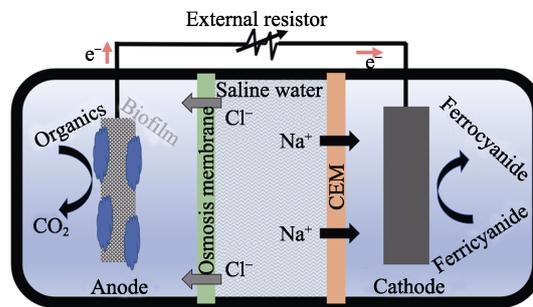


图 8 OMDC 的示意图<sup>[74]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of OMDC<sup>[74]</sup>

OMDC 反应器比正渗透和 MDC 工艺更有优势, 不仅可脱离多种盐离子、提高水资源的回收质量, 且在平均电流为 4.6 mA 的情况下, 通过稀释实现了低盐废水的脱盐率 (57.8%)<sup>[69]</sup>。ISMAIL 等<sup>[76]</sup>使用正渗透膜嵌入式渗透反应器耦合技术对油田采出水进行生物质发电和除盐, 结果表明, 反应器对 COD 和 TDS 去除率分别为 92%、80%, 功率和电流密度分别为 48.52 mW/m<sup>2</sup>、136.3 mA/m<sup>2</sup>。当利用 OMDC 的高功率运行导致除盐性能提升 95.9%, 发电量为 0.16 kW·h/m<sup>3</sup>, 而且含有质量浓度为 10~50 g/L NaCl 溶液的电导率降低了 85%<sup>[77]</sup>。WERNER 等<sup>[78]</sup>采用空气阴极改造 OMDC, 不仅减少了外源能量输入, 还获得 35% 的高效间接脱盐率及高达 43 W/m<sup>3</sup> 的能量。OMDC 面临的主要挑战是, 正渗透膜替换 AEM 导致电流效率降低, 从而减缓脱盐室的离子清除; 另外, 选用正渗透膜会增大对废水中有机物、病毒和细菌等的截留率而造成膜污染<sup>[54,77]</sup>。

#### 2.2.8 微生物电解淡化与化学生产池

在传统 MDC 的发展史中, 影响整体性能的因素如电池内阻、pH、污染物和附加品的耗损等时常突显<sup>[35]</sup>, 而综合化的互补工艺组合可有效缓解诸如此类的问题。MEHANNA 等<sup>[37]</sup>和 LUO 等<sup>[62]</sup>将电渗析和 MEC 耦合构建微生物电解脱盐池 (MEDC),

实现了高效除盐、制氢。然而, MEDC 存在一定局限性, 如 AEM 导致阳极室 pH 下降和 Cl<sup>-</sup> 积累, 脱盐室中磷酸盐基团聚集等<sup>[79]</sup>。为克服这些挑战, CHEN 等<sup>[80]</sup>将产酸室和双极膜(BPM)引入 MEDC 模式中, 组成微生物电解淡化与化学生产池(MEDCC, 图 9)。节能环保型 BPM 不仅促进水分解反应缓解了 pH 波动, 还阻止了阴离子或磷酸缓冲液的迁移, 同时在室腔内产生增值的酸碱化学品<sup>[13]</sup>。与 MEDC 和电解淡化和化学生产池相比, MEDCC 的除盐性能优势更强<sup>[13]</sup>。MEDCC 产生的酸可溶解矿物盐石, 产生的碱可用于吸收大气中的 CO<sub>2</sub>。与传统工艺相比, MEDCC 产生的酸对 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的溶解效率分别提高了 20 倍和 145 倍<sup>[81]</sup>; 此外, 在序批模式下 24 mg CO<sub>2</sub> 被 MEDCC 中的碱性溶液吸收, 并以钙和镁的碳酸盐形式在短时间内沉淀, 实现 COD 去除率为 94%, 脱盐率为 22%。

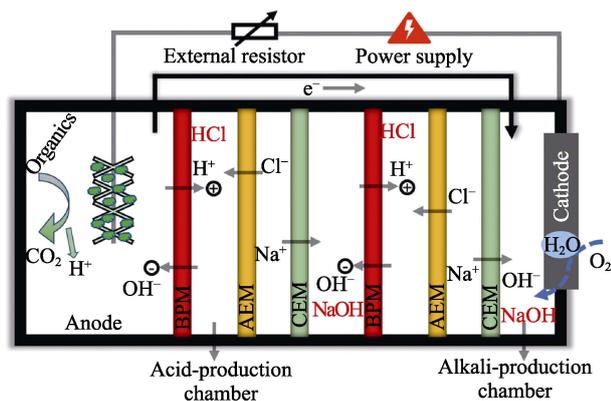


图 9 MEDCC 示意图<sup>[80]</sup>  
Fig. 9 Schematic diagram of MEDCC<sup>[80]</sup>

MEDCC 的淡化和化工生产效能受到诸多因素调控, 包括电堆结构、脱盐室数量、膜间距及外加

电压等<sup>[82]</sup>, 其中三膜循环堆叠构型的 MEDCC 可快速响应脱盐率和酸碱生产率, 而较大的膜间距赋予其高酸碱化学生产率的潜在优势; 同时, 交替堆叠膜可提高每个释放电子的电荷转移量来增强 MEDCC 的性能<sup>[63]</sup>。另一方面, MDC 还可与金属还原反应相结合来去除受污染废水中的重金属。

传统的重金属清除技术属于能源密集型, 且处理不当易叠加污染环境的二次效应, 而利用 MDC 可实现重金属的高效回收。AN 等<sup>[83-84]</sup>构建了多室 MDC, 同步进行含 Cr<sup>6+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 合成废水的除盐产电, 此装置的独特之处在于 CEM 和阴极室之间安置额外的 AEM, 可避免由于二价金属离子的迁移而污染其他腔室; 同时, 金属离子接受电子被还原为沉淀物沉积在阴极表面, Cr<sup>6+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 去除率分别达到为 75.1%、94.1%; 此外, MDC 产生的碱性溶液能够使金属产生氢氧化物沉淀而化学去除。LI 等<sup>[85]</sup>开发了一种新型一体化 MDC-MEC 系统, 用于脱除废水和海水中的正能量营养盐, 间歇运行的反应器对 Pb<sup>2+</sup> 的脱除率为 99.5%, 最大发电量为 293.7 mW/m<sup>2</sup>, 脱盐率为 63.7%, 脱氮率为 95.1%。该系统将脱氮和脱盐相结合, 脱氮反应中的质子中和(阴极硝化和阳极反硝化)有效地解决了 pH 波动; 且采用 MDC 作为反渗透的预处理单元进行能量补偿可实现 MDC 降低除盐能耗。

表 1 总结了近年来构建的多种可行 MDC 工艺的独特优势及当前发展存在的不足之处。MDC 配置的差异在于其功能应用、电极材料、电解质、膜类别、盐水浓度、腔室大小和数量的变化, 这些参数直接或间接影响了 MDC 的脱盐效率、产电效能和污染物去除率。MDC 耦合系统的高脱盐效率和能源转换能力是废水处理、脱盐和能源回收的潜在管理选择。

表 1 MDC 耦合系统比较  
Table 1 Comparison of MDC coupling system

MDC 构型	优势	劣势	参考文献
ACMDC	作为电子受体的氧可获性高、阴极室还原电位高、序批/连续操作模式灵活	连续送气/抽水增加额外能耗、阳极 pH 易降低	[36]
BMDC	生物可持续自发、缩短启动时间、强化脱盐效能	生物膜过多积累降低性能、易受阳极的尺寸限制	[29]
SMDC	提高电荷转移效率、能量回收和脱盐率	脱盐室数量的增加导致电流下降	[54]
RMDC	提高产电和脱盐能力、控制 pH 失衡	循环式运行增加额外能耗	[63]
CMDC	缓解阴阳极盐分积累、解决离子迁移问题、降低 pH 波动	操作时间延长, 电容吸附量减小导致脱盐率下降	[65]
IRMDC	稳定欧姆电阻、降低能耗、提高电荷转移和脱盐速率	树脂表面沉积污垢导致内阻增大	[69]
OMDC	优化脱盐性能、去除废水中的有机物、比 IEM 成本低	系统仅小规模运用、膜易污染/结垢	[74]
MEDCC	生产酸碱增值品、降低 pH 波动	生产大量的酸和碱需要较高的成本	[80]

### 3 MDC 可持续发展影响因素

#### 3.1 膜性能

IEM 作为电极和淡化室之间的物理屏障, 对盐离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  具有高度选择性, 同时也能够阻碍反应物在脱盐室之间的迁移, 如底物、微生物和附加值产品。大多数 MDC 是使用 AMI-7001 和 CMI-7000 组装, 具有成本与性能优异<sup>[86-87]</sup>, 与 Nafion (2478 美元/ $\text{m}^2$ ) 和 Selemion (90~700 美元/ $\text{m}^2$ ) 相比, 其价格相对合理 (300~360 美元/ $\text{m}^2$ )<sup>[53,86]</sup>。少数 MDC 在阳极侧使用 BPM 来增加回收室, 以控制 pH, 从而实现酸的回收利用<sup>[13,82]</sup>, 但在电化学系统中使用 BPM 存在相互矛盾的结果。HARNISCH 等<sup>[79]</sup>认为, 使用 BPM 时 MFC 的 pH 稳控性不佳和电流密度低, 而 CHEN 等<sup>[82]</sup>报道了 BPM 赋予 MDC 在 pH 控制和电流密度方面的高性能。因此, 探索分析 MDC 的生命周期规律, 采用可持续和更具成本效益的 IEM 可以减轻对环境的影响<sup>[88]</sup>。

IEM 的传质速率对离子迁移同样是至关重要的。有学者提出传质速率受到海水淡化室、阳极室和阴极室之间的离子浓度梯度与膜面积共同调控的数学模型, 其中膜表面积有望成为影响离子传输的关键因素<sup>[35,43,86]</sup>。JACOBSON 等<sup>[43]</sup>研究发现, 在 UMDC 中, 当膜面积与脱盐室体积比值为 0.02 时的脱盐率为 99%, 而 CAO 等<sup>[35]</sup>在三室 MDC 中观察到, 当膜面积与脱盐室体积比值为 3 时的脱盐率为 93%。这两项研究均使用了高盐度的合成水 (质量浓度为

30~35 g/L NaCl), 结果表明,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的浓度梯度能克服膜面积的限制, 提升脱盐性能。综上, 大规模实施之前了解膜的相关制约因素以优化传质速率是当前较为紧迫的任务。

膜污染和结垢是污染物在膜表面的聚集、吸附或增生或膜孔的堵塞, 且随着时间的推移会导致膜的过滤能力下降, 增加离子传输的额外阻力而弱化 MDC 性能。结垢受电解液的离子浓度、pH 和温度的影响, 且碱性范围内高 pH 能促进多价离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ) 在膜上沉淀<sup>[89]</sup>。另外, 不同半径离子的迁移速率也可能影响结垢, 如废水中胶体 (黏土、矿物质、金属氧化物等) 的存在可能会造成无机污染<sup>[90]</sup>, 城市和工业废水中的表面活性剂 (洗涤剂、润湿剂等) 可能引起有机污染<sup>[91]</sup>。此外, 阳极和阴极电解液中微生物和胞外多糖的存在, 尤其在生物催化的情况下极大地促进了 IEM 上生物污垢的扩增<sup>[89]</sup>。大多数 MDC 的研究是在实验室中短期操作的, 其膜污染和结垢对性能影响小。然而, 在大规模的长期运作中, 离子在孔隙内的传输和积累会引发膜膨胀甚至破裂<sup>[92]</sup>, 而通过物理冲洗或化学剂定期清洗可能对阳极上的电活性物质产生不利影响。近年来, 研究人员开发了多种物理化学生物方法来缓解生物污染难题, 以防止微生物黏附和生物膜的形成 (表 2)。然而, IEM 的传质效率、运行投入、维护成本以及膜结构和性能等因素严重影响防污措施的优选, 因此, 应探索一种优化的膜清洗方案, 以保证 MDC 的长期运行。

表 2 IEM 污染的防治方法<sup>[89]</sup>

Table 2 Methods for prevention and control of fouling on IEM<sup>[89]</sup>

方法	途径	优缺点
膜改性	表面电荷、疏水/亲水性平衡、粗糙度	功耗更低、预处理成本降低、选择性升高; 膜成本高、无法有效处理不同性质污垢的复杂溶液
化学清洗	酸/碱/氧化剂	就地清洗不同性质膜污染; 产生额外的废水和能源费用、影响膜性能
预处理	压力驱动膜: 微滤、超滤、纳滤和反渗透其他: 活性吸附粒子、紫外线、植物修复	避免污垢通过 IEM 系统; 增加有关安装新模块的额外费用
机械清洗	超声波、振动、空气喷射	就地清洗不同性质膜污染; 膜性能退化
反极性电渗析	周期性反转、水力流动	污垢易溶解、无化学添加剂; 需特殊设备来转换稀释液和浓缩液、不适用于 BPM 系统、产生“超标”废水
电磁场	连续/间隔式脉冲电场	缓解浓差极化、设备安装简单; 影响膜寿命、完整性
生物法	浸涂/接枝/聚合纳米铜/银/铁/ $\text{TiO}_2$ 粒子及壳聚糖/磷酸胆碱/聚多巴胺等	催化活性和灭菌效能高、环境友好型; 成本投入高

#### 3.2 电极液 pH 控制

在 MDC 电池的脱盐过程中, 微生物呼吸释放  $\text{H}^+$  的积累会使阳极腔的 pH 下降, 而阴极室的 pH 因氧还原过程中  $\text{OH}^-$  的积累而上升, pH 失衡影响微生

物的代谢活性, 从而导致微生物生存环境恶化<sup>[13,43]</sup>。pH 的波动一般通过增加阳极室的体积或用酸/碱溶液来调整解决<sup>[35,63]</sup>。传统上, PBS 广泛用于维持 pH 稳定和质子输运, 但由于成本和环境问题, 在大规

模 MDC 系统中添加 PBS 和酸/碱是不可行的<sup>[93]</sup>。利用 RMDC 使阳极液和阴极液循环混合,在阳极室中释放的质子中和阴极液的高 pH,能够解决 pH 的失衡<sup>[63,94]</sup>。但阴极室在好氧环境下会导致碳基质的氧化而损失 CE,若大规模循环使用电解液缓解 pH,将刺激阴极室中生物膜的附着与加快沉淀物积累,大大削弱 RMDC 产电性能。通过膜系统构建离子交换通道也可消除 pH 的波动。在 CMDC 中,将 CEM 插入到阳极旁有助于 H<sup>+</sup>从阳极室迁移到脱盐室,继而转移到阴极室,缓解 pH 失衡<sup>[27]</sup>。CDI 是一种用于去除水溶液中溶解的带电离子的技术,主要构成材料如吸附活性炭布<sup>[27]</sup>、其他碳基和碳化物衍生物,具有吸收水中多余离子的能力<sup>[95]</sup>。YANG 等<sup>[96]</sup>在 MEDC 中使用了 UF、AEM、CEM 3 种膜,使阳极和阴极室之间建立了直接的质子传输途径,由于磷酸盐阴离子的高质子传输效率,AEM 极大地缓解了阳极和阴极室之间的 pH 梯度(降低约 54%);在除盐率方面,CEM 作为直接质子转移途径表现出最高的性能(77.63%),进而提高了 MEDC 的整体性能。

综上,从环境问题和规模化扩大的成本需求因素考虑,添加 PBS 或酸和碱,并不适于 pH 稳控,所以,通过设计开发出高效的 pH 管理模型,实现以高成本效益和长期稳定运行的目标来调控 pH 波动具有重要意义。

### 3.3 反应器的微生物性能

微生物群落在驱动 MDC 系统方面发挥着关键作用,生物电子转移取决于微生物构成的生物膜(又称外产电菌)的浓度和多样性。产电菌附着在电极表面,充当碳基质氧化的催化剂,因此其在电极表面的形成、密度、富集和多样性会影响电化学系统的性能。在生物膜发育初期,有机物氧化/还原力弱、胞外电子转移效率低,当膜定植后电子传递效率会逐渐提升<sup>[53,97]</sup>。微生物与电极的胞外电子传递主要分为细胞色素 C、纳米导线、电子穿梭体和应电运动 4 类<sup>[98]</sup>;而生物膜上的微生物群落可分为以下几类<sup>[99]</sup>:(1)硝酸盐还原菌(黄色单假单胞菌、威尼斯不动杆菌、乌普萨拉弯曲杆菌、苍白杆菌等);(2)金属还原菌(地杆菌、海藻希瓦氏菌、地发菌等);(3)硫酸盐还原菌(脱硫单胞菌、脱硫弧菌等);

(4)发酵菌(丁酸梭菌、大肠杆菌等)。

电子传递效率与微生物活性互相依存,也与多种工程和操作参数密切相关,如电极的材料和结构、电子供体和受体、环境温度和厌氧条件等物理因素。胞外产电菌的能量输出主要依靠生物膜的富集及其催化活性,如表面修饰电极材料的疏水性、亲水性及电荷积累,可强化细菌附着和电极传导而导致电流恢复能力提升 6 倍<sup>[100]</sup>;温度(0~45 °C)和厌氧条件也对生物膜的形成时间、密度和群落结构产生根本性影响<sup>[101]</sup>。虽然物理因素对生物膜的丰富度至关重要,但遗传生化因素,如群体感应自诱导产生的生物分子信号传导和胞间连接的脂多糖和胞外多糖也均是形成产电生物膜的关键<sup>[102-103]</sup>。此外,研究者运用多种途径来改造某些微生物的自身特性,如对微生物细胞进行基因修饰<sup>[104]</sup>、诱变或过表达关键基因<sup>[105]</sup>,以增强外产电菌的产电潜力和群落丰富度。

最近的 MDC 研究中,已证实微生物在评估 MDC 性能效率中的核心地位。UTAMI 等<sup>[106]</sup>报道了在阳极室接种以葡萄糖为底物的 *Debaryomyces hansenii*,实现系统 55.03%的脱盐率,488 mW/m<sup>3</sup>的输出功率。SHINDE 等<sup>[107]</sup>采用钢铁废水为 MFC 操作的阳极液,以含有 *Pseudomonasputida* 的活性污泥为生物膜,观察到 COD 去除率为 70%,功率输出为 10.2 mW/m<sup>2</sup>。与使用纯培养 MDC 系统相比,混合培养系统因其群落多样性、代谢性能及适应环境能力强,混合外电菌的联合体在提高脱盐率、废水降解及发电等方面具备突出优势<sup>[99]</sup>。LUO 等<sup>[108]</sup>研究发现,以城市废水为阳极液,生物膜富含 *Proteobacteria* 和 *Actinobacteria* 的装置中 COD 去除率为 52%,脱盐率为 66%,输出功率达 8.01 W/m<sup>3</sup>;以 *Proteobacteria* spp.为主导的混合菌接种至含有生活废水的 MDC 中,COD 去除率为 55%,脱盐率为 66%<sup>[31]</sup>。有趣的是,当阳极生物膜中优势菌属是以直接高效电子传递的 *Geobacter* 和 *Desulfovibrio* 时,COD 去除率高达 88%,硫酸盐去除率为 72%<sup>[109]</sup>。从以上可推断,与单一培养系统相比,混合培养具有优异的脱盐性能和功率输出。表 3 为 MDC 系统性能与微生物群落的关系。

表 3 MDC 耦合系统比较  
Table 3 Comparison of MDC coupling system

NaCl 质量浓度/(g/L)	微生物种类(丰度)	优势菌群	MDCs 性能	参考文献
5.00	丙酸杆菌(63%)、硫还原杆菌(12%)、热纤梭菌(4%)、假单胞菌(4%)等	变形菌、硫还原杆菌	最大脱盐率为 68%; COD 去除率为 38%; 电能为 1.4 A/m <sup>2</sup>	[36]

续表 3

NaCl 质量浓度/(g/L)	微生物种类 (丰度)	优势菌群	MDCs 性能	参考文献
5.84	变形菌 (55%)、厚壁菌 (27%) 等	变形菌	最大脱盐率为 66%; COD 去除率为 53%; 电能为 3.6 W/m <sup>2</sup>	[31]
5.84	衣原体 (31%)、放线菌 (21%)、变形菌 (16%)、厚壁菌 (11%)、酸杆菌 (5%) 等	变形菌、放线菌	最大脱盐率为 66%; COD 去除率为 52%; 电能为 8 W/m <sup>3</sup> ; CE 为 25.4%	[108]
20	丙酸杆菌 (21%)、硫还原土杆菌 (29%)、不动杆菌 (12%)、根瘤菌 (16%)、假单胞菌 (8%) 等	变形菌、硫还原杆菌	最大脱盐率为 37%; COD 去除率为 54%; 电能为 1.2 A/m <sup>2</sup>	[36]
20	酸杆菌 (88%)、着色杆菌 (91%)、外硫红螺旋菌 (87%)、伯克氏菌 (87%)、梭菌 (89%) 等	变形菌	最大脱盐率为 74%; 电能为 4.06 W/m <sup>2</sup> 、 5.27 A/m <sup>2</sup>	[110]
35	变形菌 (81%)、拟杆菌 (7%)、放线菌 (5%)、螺旋体 (3%)、厚壁菌 (3%) 等	变形菌、脱硫杆菌	最大脱盐率为 72%; COD 去除率为 88%; 电能为 1.4 A/m <sup>2</sup>	[109]

MDC 在盐水淡化、废水处理、电能和资源回收以及定向去除污染等方面的综合性能在很大程度上依赖于阳极生物膜, 其直接或间接影响微生物降解动力学和电子回收。此外, 运行参数, 特别是有机负载、操作模式、系统构型、盐度、电极过电位和材料均能影响 MDC 的膜性能, 其中生物膜活性极易受到盐度限制 (NaCl 质量浓度 > 25 g/L)<sup>[54]</sup>。针对 MDC 实际应用中一些挑战或问题, 筛选高效的电活性微生物, 深化解析微生物之间支配和竞争行为, 运用生化/基因工程来改善生物膜的性能, 以优化离子迁移效率完成脱盐<sup>[103]</sup>。

#### 4 结束语与展望

采用传统的能源和成本密集型技术如热法和膜法作为盐水淡化的驱动力是不可持续的, 这更加突显了开发更高效、更环保的替代能源的必要性。而 MDC 在废水净化、生物能源转化、盐水淡化和回收品增值化等方面提供了一种环境友好型和可持续发展的策略。本文对迄今为止发展中的不同 MDC 构型演变以及影响其性能的关键操作参数 (反应器设计、内阻、催化剂、电极和膜的成本效益等)、限制其可持续发展的重大挑战 (pH 失衡、膜结垢/污染、电活性微生物等) 进行了全面阐述。此外, 发现组成生物膜的外电荷以及阴阳极材料的选择是影响 MDC 性能的重要参数, 金属还原、硝酸盐和硫酸盐还原和发酵微生物是主要组成的阳极生物膜, 一体化 RMDC 是更为适合盐水淡化、废水处理和能源发电的配置。

目前, 就其节能可持续发展而言, 仍存在些许

挑战, 未来可从以下 4 方面考虑提升 MDC 综合电化学性能, 尤其是膜结垢/污染、材料兼容与耐用性、电子传递动力学和微生物生长, 以改善可持续/可行的 MDC 运行。

(1) 加大开发具有抵抗生物污染膜的力度, 便于消除在操作期间反复更换污染膜的繁琐步骤;

(2) 提出一种能实时检测阴阳极室内 pH 的控制策略, 以提高生物膜的产电活性;

(3) 创制新型电极材料, 如多孔碳或碳纳米管涂层毡、杂原子掺杂石墨烯, 提高电极孔隙率、生物兼容性和抗腐蚀性, 便于附着胞外产电菌;

(4) 系统地研究如何通过基因工程改善微生物的附着、生长和电子传递能力, 尤其是增加混合培养中的优势菌种以提升去污产电脱盐三位一体的效果, 还需研究微生物群落动态演变情况, 以便量身定做电极最大化地捕获参与代谢循环中的电子;

(5) 为解决生物质生产和转换中能源损耗和污染排放的问题, 需对 MDC 进行生命周期评估, 特别是 MDC 的 3 个关键生命周期: 前期是系统制造阶段 (原材料提取、材料加工和部件制造); 中期是运行阶段 (运行、废物处理、生物污染维护); 后期是生命周期结束阶段 (系统拆解、回收/再利用和处置)。

#### 参考文献:

- [1] SERVICE R F. Desalination freshens up[J]. Science, 2006, 313(5790): 1088-1090.
- [2] SEMIAT R. Energy issues in desalination processes[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8193-8201.
- [3] MCCARTY P L, BAE J, KIM J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-Can this be achieved?[J]. Environmental Science

- & Technology, 2011, 45(17): 7100-7106.
- [4] SUN F, CHEN M, CHEN J. Integrated management of source water quantity and quality for human health in a changing world[J]. Encyclopedia of Environmental Health, 2011, 5: 254-265.
- [5] ELIMELECH M, PHILLIP W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment[J]. Science, 2011, 333(6043): 712-717.
- [6] VOUTCHKOV N, KAISER G, STOVER R, *et al.* Sustainable management of desalination plant concentrate-desalination industry position paper-energy and environment committee of the international desalination association (IDA)[C]//The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse, 2019: 1-32.
- [7] RAO P, MORROW III W R, AGHAJANZADEH A, *et al.* Energy considerations associated with increased adoption of seawater desalination in the United States[J]. Desalination, 2018, 445: 213-224.
- [8] JONES E, QADIR M, VAN VLIET M T, *et al.* The state of desalination and brine production: A global outlook[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 1343-1356.
- [9] SHIZAS I, BAGLEY D M. Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams[J]. Journal of Energy Engineering, 2004, 130(2): 45-53.
- [10] HEIDRICH E, CURTIS T, DOLFING J. Determination of the internal chemical energy of wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 827-832.
- [11] LUO H P, XU P, JENKINS P E, *et al.* Ionic composition and transport mechanisms in microbial desalination cells[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 409: 16-23.
- [12] JACOBSON K S, DREW D M, HE Z. Use of a liter-scale microbial desalination cell as a platform to study bioelectrochemical desalination with salt solution or artificial seawater[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(10): 4652-4657.
- [13] CHEN S S, LIU G L, ZHANG R D, *et al.* Development of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for desalination as well as acid and alkali productions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2467-2472.
- [14] SOPHIA A C, BHALAMBAAL V. Utilization of coconut shell carbon in the anode compartment of microbial desalination cell (MDC) for enhanced desalination and bio-electricity production[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 2768-2776.
- [15] WANG H M, REN Z J. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology[J]. Biotechnology Advances, 2013, 31(8): 1796-1807.
- [16] ALRAWASHDEH K A B, AL-ZBOON K K, MOMANI R, *et al.* Performance of dual multistage flashing-recycled brine and solar power plant, in the framework of the water-energy nexus[J]. Energy Nexus, 2022, 5: 100046.
- [17] OPHIR A, LOKIEC F. Advanced MED process for most economical sea water desalination[J]. Desalination, 2005, 182(1/2/3): 187-198.
- [18] KHAWAJI A D, KUTUBKHANAH I K, WIE J M. Advances in seawater desalination technologies[J]. Desalination, 2008, 221(1/2/3): 47-69.
- [19] ANDERSON M A, CUDERO A L, PALMA J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3845-3856.
- [20] CHUNG T S, ZHANG S, WANG K Y, *et al.* Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow[J]. Desalination, 2012, 287: 78-81.
- [21] CHEKLI L, PHUNTSHO S, SHON H K, *et al.* A review of draw solutes in forward osmosis process and their use in modern applications[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 43(1/2/3): 167-184.
- [22] PETERSEN R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 83(1): 81-150.
- [23] LU X F, BIAN X K, SHI L Q. Preparation and characterization of NF composite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210(1): 3-11.
- [24] KATZ W E. The electro dialysis reversal (EDR) process[J]. Desalination, 1979, 28(1): 31-40.
- [25] TANAKA Y. Ion exchange membranes: Fundamentals and applications[J/OL]. Proceedings of Spie the International Society for Optical Engineering, 2015. DOI: 10.1117/12.909716.
- [26] CAMPIONE A, GURRERI L, CIOFALO M, *et al.* Electro dialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications[J]. Desalination, 2018, 434: 121-160.
- [27] FORRESTAL C, PEI X, REN Z Y. Sustainable desalination using a microbial capacitive desalination cell[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 7161-7167.
- [28] CROESE E, PEREIRA M A, EUVERINK G J W, *et al.* Analysis of the microbial community of the biocathode of a hydrogen-producing microbial electrolysis cell[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 92: 1083-1093.
- [29] HUANG L P, REGAN J M, QUAN X. Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 316-323.
- [30] LU M, LI S F. Cathode reactions and applications in microbial fuel cells: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, 42(23): 2504-2525.
- [31] LUO H P, XU P, REN Z Y. Long-term performance and characterization of microbial desalination cells in treating domestic wastewater[J]. Bioresource Technology, 2012, 120: 187-193.
- [32] THUNG W E, ONG S A, HO L N, *et al.* A highly efficient single chambered up-flow membrane-less microbial fuel cell for treatment of azo dye acid orange 7-containing wastewater[J]. Bioresource Technology, 2015, 197: 284-288.
- [33] 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.
- [34] WEN Q X, ZHANG H C, CHEN Z Q, *et al.* Using bacterial catalyst in the cathode of microbial desalination cell to improve wastewater treatment and desalination[J]. Bioresource Technology, 2012, 125: 108-113.
- [35] CAO X X, HUANG X, LIANG P, *et al.* A new method for water desalination using microbial desalination cells[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(18): 7148-7152.
- [36] MEHANNA M, SAITO T, YAN J L, *et al.* Using microbial desalination cells to reduce water salinity prior to reverse osmosis[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(8): 1114-1120.
- [37] MEHANNA M, KIELY P D, CALL D F, *et al.* Microbial electro dialysis cell for simultaneous water desalination and hydrogen gas production[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(24): 9578-9583.
- [38] GUDE V, KOKABIAN B, GADHAMSHETTY V. Beneficial bioelectrochemical systems for energy, water, and biomass production[J]. Journal of Microbial & Biochemical Technology, 2013, 6: 2.
- [39] SANTORO C, ABAD F B, SEROV A, *et al.* Supercapacitive microbial desalination cells: New class of power generating devices for reduction of salinity content[J]. Applied Energy, 2017, 208: 25-36.
- [40] GE X M, SUMBOJA A, WUU D, *et al.* Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(8): 4643-4667.
- [41] GHAHARI M, RASHID-NADIMI S, BEMANA H. Metal-air desalination battery: Concurrent energy generation and water desalination[J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 197-203.

- [42] YUAN H Y, HOU Y, ABU-REESH I M, *et al.* Oxygen reduction reaction catalysts used in microbial fuel cells for energy-efficient wastewater treatment: A review[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(5): 382-401.
- [43] JACOBSON K S, DREW D M, HE Z. Efficient salt removal in a continuously operated upflow microbial desalination cell with an air cathode[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 376-380.
- [44] SAEED H M, HUSSEINI G A, YOUSEF S, *et al.* Microbial desalination cell technology: A review and a case study[J]. *Desalination*, 2015, 359: 1-13.
- [45] TAWALBEH M, AL-OTHTMAN A, SINGH K, *et al.* Microbial desalination cells for water purification and power generation: A critical review[J]. *Energy*, 2020, 209: 118493.
- [46] SEVDA S, ABU-REESH I M. Improved petroleum refinery wastewater treatment and seawater desalination performance by combining osmotic microbial fuel cell and up-flow microbial desalination cell[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(7): 888-895.
- [47] CLAUWAERT P, RABAAY K, AELTERMAN P, *et al.* Biological denitrification in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3354-3360.
- [48] CHENG K Y, HO G, CORD-RUWISCH R. Novel methanogenic rotatable bioelectrochemical system operated with polarity inversion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 796-802.
- [49] ZAYBAK Z, PISCIOTTA J M, TOKASH J C, *et al.* Enhanced start-up of anaerobic facultatively autotrophic biocathodes in bioelectrochemical systems[J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 168(4): 478-485.
- [50] KOKABIAN B, GUDE V G, SMITH R, *et al.* Evaluation of anammox biocathode in microbial desalination and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 410-419.
- [51] KOKABIAN B, GUDE V G. Sustainable photosynthetic biocathode in microbial desalination cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 958-965.
- [52] KOKABIAN B, GHIMIRE U, GUDE V G. Water deionization with renewable energy production in microalgae-microbial desalination process[J]. *Renewable Energy*, 2018, 122: 354-361.
- [53] AL-MAMUN A, AHMAD W, BAAWAIN M S, *et al.* A review of microbial desalination cell technology: Configurations, optimization and applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 183: 458-480.
- [54] KIM Y, LOGAN B E. Microbial desalination cells for energy production and desalination[J]. *Desalination*, 2013, 308: 122-130.
- [55] CHEN X, XIA X, LIANG P, *et al.* Stacked microbial desalination cells to enhance water desalination efficiency[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2465-2470.
- [56] KIM Y, LOGAN B E. Series assembly of microbial desalination cells containing stacked electrodialysis cells for partial or complete seawater desalination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5840-5845.
- [57] CHOI J, AHN Y. Continuous electricity generation in stacked air cathode microbial fuel cell treating domestic wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 130: 146-152.
- [58] QU Y P, FENG Y J, LIU J, *et al.* Salt removal using multiple microbial desalination cells under continuous flow conditions[J]. *Desalination*, 2013, 317: 17-22.
- [59] ZUO K C, CAI J X, LIANG S, *et al.* A ten liter stacked microbial desalination cell packed with mixed ion-exchange resins for secondary effluent desalination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9917-9924.
- [60] GE Z, DOSORETZ C G, HE Z. Effects of number of cell pairs on the performance of microbial desalination cells[J]. *Desalination*, 2014, 341: 101-106.
- [61] HE Z, HUANG Y L, MANOHAR A K, *et al.* Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell[J]. *Bioelectrochemistry*, 2008, 74(1): 78-82.
- [62] LUO H P, JENKINS P E, REN Z Y. Concurrent desalination and hydrogen generation using microbial electrolysis and desalination cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 340-344.
- [63] QU Y P, FENG Y J, WANG X, *et al.* Simultaneous water desalination and electricity generation in a microbial desalination cell with electrolyte recirculation for pH control[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 106: 89-94.
- [64] XU P, DREWES J E, HEIL D. Beneficial use of co-produced water through membrane treatment: Technical-economic assessment[J]. *Desalination*, 2008, 225(1/2/3): 139-155.
- [65] YUAN L L, YANG X F, LIANG P, *et al.* Capacitive deionization coupled with microbial fuel cells to desalinate low-concentration salt water[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 735-738.
- [66] MENG F Y, ZHAO Q L, NA X L, *et al.* Bioelectricity generation and dewatered sludge degradation in microbial capacitive desalination cell[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 5159-5167.
- [67] STOLL Z A, FORRESTAL C, REN Z J, *et al.* Shale gas produced water treatment using innovative microbial capacitive desalination cell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 847-855.
- [68] LIANG P, YUAN L L, YANG X F, *et al.* Influence of circuit arrangement on the performance of a microbial fuel cell driven capacitive deionization (MFC-CDI) system[J]. *Desalination*, 2015, 369: 68-74.
- [69] ZHANG F, CHEN M, ZHANG Y, *et al.* Microbial desalination cells with ion exchange resin packed to enhance desalination at low salt concentration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 417: 28-33.
- [70] KADIER A, SIMAYI Y, ABDESHAHIAN P, *et al.* A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2016, 55(1): 427-443.
- [71] MOREL A, ZUO K C, XIA X, *et al.* Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 43-48.
- [72] CATH T Y, CHILDRESS A E, ELIMELECH M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1/2): 70-87.
- [73] CHEN X, SUN H T, LIANG P, *et al.* Optimization of membrane stack configuration in enlarged microbial desalination cells for efficient water desalination[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 79-85.
- [74] ZHANG B, HE Z. Integrated salinity reduction and water recovery in an osmotic microbial desalination cell[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(8): 3265-3269.
- [75] ZHANG F, BRASTAD K S, HE Z. Integrating forward osmosis into microbial fuel cells for wastewater treatment, water extraction and bioelectricity generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6690-6696.
- [76] ISMAIL Z Z, IBRAHIM M A. Desalination of oilfield produced water associated with treatment of domestic wastewater and bioelectricity generation in microbial osmotic fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 247-255.
- [77] ZHANG B, HE Z. Improving water desalination by hydraulically coupling an osmotic microbial fuel cell with a microbial desalination cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 441: 18-24.
- [78] WERNER C M, LOGAN B E, SAIKALY P E, *et al.* Wastewater treatment, energy recovery and desalination using a forward osmosis membrane in an air-cathode microbial osmotic fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 116-122.
- [79] HARNISCH F, SCHRÖDER U, SCHOLZ F. The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1740-1746.

- [80] CHEN S S, LUO H P, LIU G L, *et al.* Integrated utilization of seawater using a five-chamber bioelectrochemical system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444: 16-21.
- [81] ZHU X P, LOGAN B E. Microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159: 24-29.
- [82] CHEN S S, LIU G L, ZHANG R D, *et al.* Improved performance of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell using the stack structure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 507-511.
- [83] AN Z Y, ZHANG H C, WEN Q X, *et al.* Desalination combined with hexavalent chromium reduction in a microbial desalination cell[J]. *Desalination*, 2014, 354: 181-188.
- [84] AN Z Y, ZHANG H C, WEN Q X, *et al.* Desalination combined with copper (II) removal in a novel microbial desalination cell[J]. *Desalination*, 2014, 346: 115-121.
- [85] LI Y, STYCZYNSKI J, HUANG Y K, *et al.* Energy-positive wastewater treatment and desalination in an integrated microbial desalination cell (MDC)-microbial electrolysis cell (MEC)[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 529-538.
- [86] RABAEY K, LISSENS G, SICILIANO S D, *et al.* A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25: 1531-1535.
- [87] KIM J R, CHENG S, OH S E, *et al.* Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1004-1009.
- [88] ZHANG J Y, YUAN H Y, DENG Y L, *et al.* Life cycle assessment of a microbial desalination cell for sustainable wastewater treatment and saline water desalination[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 200: 900-910.
- [89] MIKHAYLIN S, BAZINET L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 229: 34-56.
- [90] LEE H J, PARK J S, KANG M S, *et al.* Effects of silica sol on ion exchange membranes: Electrochemical characterization of anion exchange membranes in electrodialysis of silica sol containing-solutions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003, 20: 889-895.
- [91] GHALLOUSI R, CHAABANE L, LARCHET C, *et al.* Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis for food industry[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 123: 229-234.
- [92] ZHANG X Y, CHENG S C, HUANG X, *et al.* Improved performance of single-chamber microbial fuel cells through control of membrane deformation[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(7): 1825-1828.
- [93] ZUO K C, YUAN L L, WEI J C, *et al.* Competitive migration behaviors of multiple ions and their impacts on ion-exchange resin packed microbial desalination cell[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 637-642.
- [94] CHEN X, LIANG P, WEI Z M, *et al.* Sustainable water desalination and electricity generation in a separator coupled stacked microbial desalination cell with buffer free electrolyte circulation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 88-93.
- [95] SUSS M E, PORADA S, SUN X, *et al.* Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it?[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2296-2319.
- [96] YANG E, CHOI M J, KIM K Y, *et al.* Improvement of biohydrogen generation and seawater desalination in a microbial electrodialysis cell by installing the direct proton transfer pathway between the anode and cathode chambers[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(31/32/33): 6362-6369.
- [97] RIMBOUD M, POCAZNOI D, ERABLE B, *et al.* Electroanalysis of microbial anodes for bioelectrochemical systems: Basics, progress and perspectives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(31): 16349-16366.
- [98] LIU Y F (刘远峰), ZHANG X L (张秀玲), ZHANG Q C (张其春), *et al.* Research progress of anode electrogenic microorganisms in microbial fuel cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1729-1737.
- [99] LI G, DESMOND A K, HUANG J Y, *et al.* Performance of exoelectrogenic bacteria used in microbial desalination cell technology[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 1121.
- [100] 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.
- [101] SARATALE R G, SARATALE G D, PUGAZHENDHI A, *et al.* Microbiome involved in microbial electrochemical systems (MESs): A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 177: 176-188.
- [102] ANGELAALINCY M J, NAVANIETHA K R, SHAKAMBARI G, *et al.* Biofilm engineering approaches for improving the performance of microbial fuel cells and bioelectrochemical systems[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2018, 6: 63.
- [103] LI M, ZHOU M H, TIAN X Y, *et al.* Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity[J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(4): 1316-1327.
- [104] YONG Y C, YU Y Y, YANG Y, *et al.* Increasing intracellular releasable electrons dramatically enhances bioelectricity output in microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 19: 13-16.
- [105] LIU T, YU Y Y, CHEN T, *et al.* A synthetic microbial consortium of *Shewanella* and *Bacillus* for enhanced generation of bioelectricity[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2017, 114(3): 526-532.
- [106] UTAMI T S, ARBIANTI R, MANAF B N. Sea water desalination using *Debaryomyces hansenii* with microbial desalination cell technology[J]. *International Journal of Technology*, 2015, 6(7): 1094-1100.
- [107] SHINDE O A, BANSAL A, BANERJEE A, *et al.* Bioremediation of steel plant wastewater and enhanced electricity generation in microbial desalination cell[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77(8): 2101-2112.
- [108] LUO H P, XU P, ROANE T M, *et al.* Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment, electricity production, and desalination[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 105: 60-66.
- [109] JAFARY T, DAUD W R W, ALJLIL S A, *et al.* Simultaneous organics, sulphate and salt removal in a microbial desalination cell with an insight into microbial communities[J]. *Desalination*, 2018, 445: 204-212.
- [110] GHOLIZADEH A, EBRAHIMI A A, SALMANI M H, *et al.* Ozone-cathode microbial desalination cell: An innovative option to bioelectricity generation and water desalination[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 470-477.