



# H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR 在水处理中的研究及推动碳减排的潜力

张毅<sup>1</sup>,李海翔<sup>1,2</sup>,徐沪峰<sup>1</sup>,田涛<sup>1</sup>,范玉荣<sup>1</sup>,丁婉莹<sup>1</sup>

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541006;

2. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西桂林 541006)

**[摘要]** 污水处理过程中产生的厌氧消化气体(主要成分是CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>)是污水处理厂碳排放的主要来源之一。以H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>为基质的膜生物膜反应器(MBfR)技术的兴起,为氧化性污染物的生物还原和污水处理厂的碳减排提供了一种很有前景的方案。介绍了以H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>为基质的MBfR(H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR)的运行原理、优缺点,对MBfR在去除氧化性污染物方面的研究情况进行了总结、比较和评价。通过解析H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR中微生物利用CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>进行自身代谢的过程,指出H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR实现碳减排的途径和潜力。H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR在碳减排方面表现出的巨大潜力为实现“碳达峰”和“碳中和”提供了新方向,使得污水处理厂有望同步实现污染物去除和碳减排。

**[关键词]** 膜生物膜反应器;氢气;甲烷;氧化性污染物;甲烷氧化;碳减排

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0015-07

## Research on H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR in water treatment and the potential of promoting carbon emission reduction

ZHANG Yi<sup>1</sup>, LI Haixiang<sup>1,2</sup>, XU Lufeng<sup>1</sup>, TIAN Tao<sup>1</sup>, FAN Yurong<sup>1</sup>, DING Wanying<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Control Theory and Technology, Guilin 541006, China)

**Abstract:** The anaerobic digestion gas (the main components are CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) produced in the sewage treatment process is one of the main sources of carbon emissions in sewage treatment plants. The rise of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-based membrane biofilm reactor (MBfR) technology provides a promising solution for biological reduction of oxidative pollutants and carbon emission reduction in wastewater treatment plants. The operation principle, advantages and disadvantages of MBfR based on H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR) were introduced, and the research status of MBfR in removing oxidative pollutants were summarized, compared and evaluated. By analyzing the process of microbial use of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> for their own metabolism in H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR, the pathway and potential of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR to achieve carbon emission reduction were pointed out. The huge potential of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR in carbon emission reduction provided a new direction for the realization of “carbon peaking” and “carbon neutralization”, so that sewage treatment plants were expected to simultaneously achieve pollutant removal and carbon emission reduction.

**Key words:** MBfR; H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>; oxidizing pollutants; methane oxidation; carbon reduction

全球气候变暖已经成为未来很长一段时间人们需要关心的问题,甲烷(CH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)等温室气体是引起全球气候变暖的重要原因。为减缓碳排放,我国提出了“碳达峰”和“碳中和”的理念,即在2030年前实现碳排放达峰、2060年前实现碳中和的目标。污水处理厂厌氧消化产生的沼气中含60%

CH<sub>4</sub>、35% CO<sub>2</sub>和5%的其他气体(H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、水蒸气和硅甲烷等),是温室气体排放的主要源头<sup>[1-3]</sup>,这对我国实现“碳达峰”和“碳中和”目标是一个严峻的考验,污水处理行业必须通过开发新技术提高CH<sub>4</sub>中碳的利用率来减少碳排放。目前,以CH<sub>4</sub>为主的沼气已经成为用途广泛的可再生资源,可用于发电、

**[基金项目]** 国家自然科学基金面上项目(51878197);广西自然科学基金项目(2022GXNSFFA035033);国家自然科学基金项目(51768012)

制热和汽车燃料,也可以作为生产化学品的原料<sup>[4-5]</sup>,但这些方式只是改变了碳存在的形式,并未从根源上减缓碳的排放。最理想的方式是污水处理厂能够实现CH<sub>4</sub>的自产自销,甲烷氧化与反硝化耦合(MOD)作为一种潜在的、可持续和经济的现场CH<sub>4</sub>最小化和利用的手段受到了极大的关注<sup>[6]</sup>。

随着膜生物膜反应器(MBfR)污水处理技术的兴起,利用H<sub>2</sub>作为电子供体去除硝酸盐、溴酸盐等氧化性污染物的氢基质生物膜反应器(H<sub>2</sub>-MBfR)已经趋于成熟<sup>[7]</sup>。研究者们开始将CH<sub>4</sub>应用于MBfR领域,通过实验发现了微生物(好氧甲烷氧化菌和厌氧甲烷氧化菌)利用CH<sub>4</sub>的代谢过程,并证实了利用CH<sub>4</sub>作为电子供体和碳源去除氧化性污染物的MBfR的可行性。MBfR技术为污水处理行业实现碳减排提供了新的研究方向。

## 1 膜生物膜反应器(MBfR)

膜生物膜反应器(MBfR)又称膜曝气生物膜反应器(MABR),更笼统的术语是膜支撑生物膜反应器(MSBR),是一种基于气体传输膜的新兴处理技术<sup>[8]</sup>。

### 1.1 MBfR的工作原理

MBfR的工作原理是将自养还原菌与膜结合,微生物附着在膜表面,气体基质(如H<sub>2</sub>)作为微生物代谢的电子供体,在压力作用下进入膜内腔并以无泡曝气的传递方式进入生物膜内部,与作为电子受体的氧化性污染物共同参与微生物的新陈代谢,从而达到污染物去除的目的<sup>[9]</sup>。

多种类型的MBfR已被报道,如压力驱动型、气体传输型、离子交换型等<sup>[10]</sup>。由于基质的反向扩散,MBfR生物膜表现出与传统生物膜不同的行为,MBfR适合于多种处理应用,包括在供应O<sub>2</sub>时去除C和N、在供应H<sub>2</sub>时减少氧化性污染物等,具有气体利用率高、能耗低、反应器占地面积小的优点<sup>[11]</sup>。

### 1.2 影响MBfR运行性能的因素

MBfR作为新兴水处理技术,除温度、pH、水力停留时间(HRT)外,还存在众多因素影响MBfR的高效运行,如膜材料、生物膜厚度以及电子供体的选择等。膜材料直接影响着MBfR中电子供体的利用率和污染物的最大去除通量<sup>[12]</sup>,过低或过高的生物膜厚度都会影响MBfR对污染物的去除效果<sup>[13]</sup>。

目前,MBfR中常见的电子供体是CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>,以CH<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>作为电子供体去除氧化性污染物的研究已

经很常见。不同的电子供体会使MBfR表现出不同的污染物去除性能,这主要是由于不同的电子供体会使MBfR中微生物群落结构发生改变,不同微生物适应环境变化的能力不同。在以H<sub>2</sub>作为电子供体去除硝酸盐的H<sub>2</sub>-MBfR中,微生物群落以氢自养反硝化菌为主,其对pH比较敏感,过高或过低的pH都会抑制其反硝化的能力,并且需要严格的厌氧环境<sup>[14]</sup>。在以CH<sub>4</sub>为电子供体去除硝酸盐的甲烷基质膜生物膜反应器(CH<sub>4</sub>-MBfR)中,微生物群落以好氧甲烷氧化菌或厌氧甲烷氧化菌为主,好氧甲烷氧化菌能够在温度为0~70℃和pH为1.5~12的环境中生存,并且能够优先利用环境中的氧,为反硝化厌氧甲烷氧化(N-DAMO)菌创造厌氧环境,使得MBfR对环境变化有更强的适应能力<sup>[15-16]</sup>。MBfR对有毒物质的抵抗能力强<sup>[17]</sup>,但以CH<sub>4</sub>或H<sub>2</sub>作为电子供体的微生物群落适应毒性的能力可能不同。H<sub>2</sub>-MBfR在进水亚硝酸盐质量浓度为5 mg/L时,高氯酸盐去除率可达80%,当进水亚硝酸盐质量浓度为20 mg/L时,高氯酸盐去除率低至30%左右;而CH<sub>4</sub>-MBfR在进水亚硝酸盐质量浓度仅为2 mg/L时,高氯酸盐去除率不足30%,CH<sub>4</sub>-MBfR中还原高氯酸盐的微生物对亚硝酸盐毒性的耐受能力比较弱<sup>[18-19]</sup>。

不同电子供体会使MBfR的微生物群落结构不同,但以H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>为电子供体的MBfR在氧化性污染物去除方面依然具有优异性能。

## 2 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR去除氧化性污染物

伴随社会经济发展,环境问题日益严重,饮用水中开始出现新的污染物,如硝酸盐、高氯酸盐、溴酸盐、硒酸盐和铬酸盐等,这些氧化性污染物价态较高,氧化性强。饮用水中有机物含量极低,电子供体严重不足,传统处理工艺很难将这些氧化性污染物有效去除。H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR利用气体基质作为电子供体,能够将这些氧化性污染物转化为无毒或毒性很小的物质,且处理成本低,具有独特性和经济性<sup>[7]</sup>。

### 2.1 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR去除单一污染物

Minmin JIANG等<sup>[20]</sup>在固定H<sub>2</sub>压力为0.04 MPa的条件下,将进水硝酸盐质量浓度从10 mg/L提升至30 mg/L时发现,H<sub>2</sub>-MBfR生物膜中噬氢菌的相对丰度发生了明显变化。在进水硝酸盐质量浓度提升至20 mg/L时,噬氢菌的相对丰度高达49%;而在进水硝酸盐质量浓度提升至30 mg/L时,噬氢菌的相对丰

度却降至17.2%,硝酸盐的去除率也从98.8%降至73%。导致噬氢菌丰度和硝酸盐去除率降低的重要原因是电子供体不足,但电子供体不足可能是供应压力不足引起的,或是受中空纤维膜内N<sub>2</sub>的影响。

Chen CAI等<sup>[21]</sup>设置了CH<sub>4</sub>-MBfR去除硝酸盐,硝酸盐的去除效率高达(684±10) mg/(L·d)。通过荧光原位杂交技术(FISH)发现,在还原去除硝酸盐的过程中,生物膜中的微生物群落由DAMO古菌(50%)、DAMO

菌(20%)和厌氧氨氧化菌(20%)共同控制,其他微生物只占一小部分。DAMO微生物具有很强的硝酸盐去除能力,高负荷的硝酸盐还可能促进DAMO古菌的生长。此外,微氧(7~9 mg/L)条件下DAMO菌依旧具备很强的硝酸盐还原能力<sup>[22]</sup>。

H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR去除某些氧化性污染物的实验室研究成果见表1,这些成果足以证明MBfR有望在实际水处理工程中应用。

表1 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR去除氧化性污染物  
Table 1 Removal of oxidizing pollutants by H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR

污染物	电子供体	操作条件	污染物进水负荷/ (g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	污染物去除率	参考文献
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 压力为50 kPa、pH为7.5、HRT为0.5 h	0.34	97%以上	[11]
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 压力为131 kPa、pH为7~8、HRT为3 d	0.45	92%	[21]
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 压力为121 kPa、pH为7.5、HRT为3.7 h、硝酸盐浓度为0	0.72	100%	[23]
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 压力为20 kPa、pH为7.4、HRT为24 h、硝酸盐浓度为0	0.06	100%	[24]
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 压力为34 kPa、pH为7.0、HRT为25 min、硝酸盐质量浓度为5 mg/L	0.61	99%	[25]
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 压力为170 kPa、pH为7.0~7.5、HRT为1.5 h、硝酸盐质量浓度为5 mg/L	0.10	80%	[26]
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 压力为40 kPa、pH为7.5、HRT为5.2 h、硝酸盐质量浓度为10 mg/L	0.03	95%	[27]
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 压力为204 kPa、pH为7.0、HRT为2.2 h、硝酸盐质量浓度为2.2 mg/L	0.12	100%	[28]
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 压力为40 kPa、pH为7.0~7.5、HRT为4.67 h、硝酸盐质量浓度为10 mg/L	0.04	83%	[29]
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 压力为167 kPa、pH为7.0、HRT为2.2 h、硝酸盐质量浓度为2.2 mg/L	0.5	80%	[30]

2.2 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR同步去除多种污染物

H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR去除单一氧化性污染物的性能十分优秀,但在同步去除多种氧化性污染时,无法避免由电子供体的竞争而导致的污染物去除性能降低的问题。在同步还原硝酸盐和溴酸盐时,由于反硝化细菌获取电子供体的能力更强,以H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>为电子供体的MBfR均会出现溴酸盐还原被抑制的现象;当大部分硝酸盐被还原后,溴酸盐去除率才得以恢复<sup>[31-33]</sup>。在同步去除硝酸盐和铬酸盐时,同样由于反硝化细菌获取电子供体的能力强于参与铬酸盐还原的耐热球菌,铬酸盐去除率出现降低的情况<sup>[30]</sup>。氧化性污染物的毒性也会影响MBfR在同步去除多种氧化性污染物时的性能,例如,铬酸盐的毒性可以改变酶的结构,影响参与反硝化过程的必要功能基因的表达,从而导致硝酸盐的还原受到抑制<sup>[34]</sup>。对于MBfR中微生物之间的电子供体竞争问题,可以通过增大供应气体的压力以增加电子供体的总量来解决;对于氧化性污染物的毒性问题,可以通过逐步调节有毒氧化性污染物的进水浓度使MBfR中微生物逐渐适应其毒性来解决<sup>[7,35]</sup>。

Haixiang LI等<sup>[36]</sup>通过实验证明了在H<sub>2</sub>-MBfR中同

步去除多种氧化性污染物(硝酸盐、溴酸盐、铬酸盐和对氯硝基苯)是可行的,并且这些氧化性污染物的最大去除率分别为99.9%、79.0%、96.1%和95.5%,H<sub>2</sub>利用率更是接近100%。即使关于CH<sub>4</sub>-MBfR同步去除3种或3种以上氧化性污染物的研究还未出现,但可预测在CH<sub>4</sub>-MBfR中同步去除多种氧化性污染物是可行的。

3 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR实现碳减排的潜力

目前,实现“碳达峰”和“碳中和”目标必须从减少碳排放入手,某些污水处理厂通过智能管理减少电能消耗进而减少CO<sub>2</sub>排放,或者采用同步硝化反硝化工艺或厌氧氨氧化技术减少人工碳源的投加<sup>[37]</sup>。这些方式对于实现“碳达峰”和“碳中和”目标有一定促进作用,却忽略了厌氧消化过程中也会产生大量CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>,而H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR可为这些CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>提供新的利用途径。

3.1 H<sub>2</sub>-MBfR实现碳减排的途径

H<sub>2</sub>-MBfR大多是添加NaHCO<sub>3</sub>作为微生物的无机碳源,这一举措不利于实现“碳达峰”和“碳中和”目标。实际上,在序批式反应器中利用CO<sub>2</sub>为唯一碳源进行氢自养反硝化菌的驯化是可行的,但驯化时间比利用NaHCO<sub>3</sub>的时间略长<sup>[38]</sup>,这可能是受CO<sub>2</sub>



溶解度的限制。MBfR技术正好能弥补这一不足,使 $\text{CO}_2$ 能够以无泡形式在水中扩散,并通过水解形成 $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{HCO}_3^-$ ,最终作为碳源被微生物利用。

夏四清等<sup>[39]</sup>开发了利用 $\text{CO}_2$ 代替 $\text{NaHCO}_3$ 作为无机碳源的双曝气式 $\text{H}_2$ -MBfR,合理控制 $\text{CO}_2$ 分压可避免pH偏高和硬度离子沉降的问题; $\text{CO}_2$ 不仅具有为微生物提供无机碳源的能力,还可解决以往MBfR系统需投加缓冲液的问题。Minmin JIANG等<sup>[40]</sup>通过批量实验和模型实现了 $\text{CO}_2$ 的精准添加,证明了 $\text{CO}_2$ 可作为MBfR的无机碳源。

$\text{H}_2$ -MBfR能够利用 $\text{CO}_2$ 作为无机碳源实现污染物的去除,足以证明 $\text{H}_2$ -MBfR在水处理和碳减排领域的潜力。

### 3.2 $\text{CH}_4$ -MBfR实现碳减排的途径

在 $\text{CH}_4$ -MBfR中,微生物能够利用 $\text{CH}_4$ 作为电子供体和碳源。微生物利用 $\text{CH}_4$ 的过程可以在好氧条件下进行(有氧甲烷氧化),也可以在厌氧条件下进行(厌氧甲烷氧化),对不同氧化条件下的微生物群落进行分析才能反映其利用 $\text{CH}_4$ 的途径。目前多数 $\text{CH}_4$ -MBfR是在微氧或者厌氧条件下进行的。

#### 3.2.1 有氧甲烷氧化途径

有氧甲烷氧化是由好氧甲烷氧化菌执行的,好氧甲烷氧化菌可以分为3种类型:Ⅰ型( $\gamma$ -Proteobacteria)、Ⅱ型( $\alpha$ -Proteobacteria)、Ⅲ型(Verrucomicrobia)<sup>[41-42]</sup>,这3种好氧甲烷氧化菌在细胞形态、结构和碳同化途径方面是不同的。比如,Ⅰ型好氧甲烷氧化菌的细胞质膜呈囊泡状排列,而Ⅱ型好氧甲烷氧化菌的细胞质膜通常与细胞外围排列在一起;Ⅰ型好氧甲烷氧化菌的碳同化利用的是核酮糖单磷酸,而Ⅱ型好氧甲烷氧化菌利用的是丝氨酸<sup>[43]</sup>。好氧甲烷氧化菌中的甲烷单加氧酶(MMO)利用 $\text{O}_2$ 改变 $\text{CH}_4$ 的C—H键,生成甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )和水( $\text{H}_2\text{O}$ )。MMO有颗粒状和可溶性2种形式,分别为颗粒晚期甲烷单加氧酶(pMMO)和可溶性甲烷单加氧酶(sMMO),后者因为对 $\text{O}_2$ 的亲合力较小,很少被发现<sup>[44]</sup>。 $\text{CH}_3\text{OH}$ 由周质甲醇脱氢酶(MDH)氧化为甲醛( $\text{HCHO}$ ),再通过四氢甲烷蝶呤( $\text{H}_4\text{MPT}$ )途径,利用甲醛活化酶(FAE)、亚甲基四氢甲基蝶呤脱氢酶(MTD)和甲酰基转移酶复合体(FHC)将 $\text{HCHO}$ 转化为甲酸( $\text{HCOOH}$ ),最后通过甲酸脱氢酶(FDH)将 $\text{HCOOH}$ 氧化为 $\text{CO}_2$ 。有氧甲烷氧化过程中,一部分 $\text{CH}_4$ 作为碳源被微生物利用,另一部分以 $\text{CO}_2$ 的形式释放,

最终实现碳减排的目的<sup>[45-46]</sup>,其氧化过程如图1所示<sup>[47]</sup>。



图1 有氧甲烷氧化过程

Fig. 1 Aerobic methane oxidation process

通常Ⅰ型好氧甲烷氧化菌更喜欢高浓度的 $\text{O}_2$ ,Ⅱ型好氧甲烷氧化菌更适合在 $\text{CH}_4$ 体积分数高于1%和 $\text{O}_2$ 体积分数低于1%的环境中生长<sup>[48]</sup>。Ruochan MA等<sup>[49]</sup>通过稳定同位素和宏基因组分析了不同 $\text{O}_2$ 浓度下的有氧甲烷氧化和反硝化耦合(AME-D)过程,发现 $\text{O}_2$ 体积分数为10% [ $V(\text{O}_2)/V(\text{CH}_4)=1.26$ ,氧限制环境]的AME-D系统硝氮去除率最高,该系统的主要微生物是好氧甲烷氧化菌(Ⅰ型)和反硝化菌(变形杆菌和放线菌),分别占46.4%和24.1%; $\text{O}_2$ 是有氧甲烷氧化的必需底物,AME-D既要保证 $\text{O}_2$ 浓度满足好氧甲烷氧化菌的代谢需求,又不会抑制反硝化菌的活性。

#### 3.2.2 甲烷厌氧氧化途径

甲烷厌氧氧化(AOM)最早是在海洋沉积物中观察到的,并且与硫酸盐有关。这类与硫酸盐相关的AOM微生物统称为厌氧甲烷营养古细菌(ANME),ANME被分成3个不同类群:ANME-1、ANME-2和ANME-3<sup>[50]</sup>。AOM过程对某些氧化性污染物具有依赖性,比如依赖硫酸盐的厌氧甲烷氧化(S-DAOM)、依赖氮的厌氧甲烷氧化(N-DAOM)<sup>[51]</sup>。AOM具有多种氧化过程,不同过程的微生物有着巨大差异,S-DAOM与ANME-1、ANME-2、ANME-3这3类微生物有关,N-DAOM与NC10类微生物有关<sup>[52]</sup>。

目前,AOM的详细过程仍未被完全探索清楚,只确定存在甲基辅酶M还原酶(MCR)作用。在依赖硫酸盐的AOM过程中出现了反向产 $\text{CH}_4$ 现象(反向甲烷化途径),即以 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 为底物生成短链脂肪酸,然后运用电子或中间产物进行氧化还原,部分碳最终被微生物利用的过程<sup>[53]</sup>。因此,不仅 $\text{CH}_4$ 可以作为ANME的碳源, $\text{CO}_2$ 也能作为ANME的次要碳源<sup>[54]</sup>。有学者在N-DAOM相关微生物中检测到了与好氧甲烷氧化过程有关的酶(pMMO和MDH)<sup>[55]</sup>,由此提出了一种细胞内产氧的假说,即氧由亚硝酸盐还原产生的NO歧化产生,然后内部途径产的氧被用于氧化 $\text{CH}_4$ <sup>[56]</sup>。在20世纪的大部分时间里,厌氧甲烷氧化(DAMO)工艺被认为是不可

能实现的,主要是由于CH<sub>4</sub>在很长一段时间内被认为在严格缺氧条件下是稳定的。N-DAOM相关微生物的发现不仅极大地改变了对全球碳氮循环的认知,而且为在废水处理过程中以最小的碳足迹实现高水平的脱氮开辟了新前景。

据报道,甲烷有氧氧化通常发生在好氧-缺氧界面,该过程可以使全球CH<sub>4</sub>排放量减少6×10<sup>11</sup> kg/a;而甲烷厌氧氧化使得淡水湿地产生的2×10<sup>11</sup> kg/a的CH<sub>4</sub>

基本被完全消耗<sup>[57]</sup>。CH<sub>4</sub>-MBfR通过有氧氧化或厌氧氧化过程去除氧化性污染物,CH<sub>4</sub>不仅能作为电子供体,还可以成为微生物的碳源。表2为CH<sub>4</sub>-MBfR中的化学反应,从化学反应计量式可见,CH<sub>4</sub>-MBfR可使47%~83%的碳(CH<sub>4</sub>)被微生物利用,实际CH<sub>4</sub>-MBfR中CH<sub>4</sub>的利用率可达64%~80%,这使得MBfR能够直接将脱硫后的沼气作为去除氧化性污染物的电子供体,实现碳和污染物的同步去除<sup>[12]</sup>,从而实现碳减排。

表2 CH<sub>4</sub>-MBfR中的化学反应  
Table 2 Chemical reactions in CH<sub>4</sub>-MBfR

污染物	化学反应计量式	参考文献
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.2\text{CH}_4 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow 0.2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.2\text{CO}_2 + 0.4\text{N}_2 + 2.2\text{H}_2\text{O}$	[31]
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1.613\text{CH}_4 + 0.175\text{NO}_3^- + \text{ClO}_4^- + 0.175\text{H}^+ \longrightarrow 0.175\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.737\text{CO}_2 + \text{Cl}^- + 2.7\text{H}_2\text{O}$	[18]
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.25\text{CH}_4 + 0.143\text{NO}_3^- + \text{BrO}_3^- + 0.143\text{H}^+ \longrightarrow 0.143\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.536\text{CO}_2 + \text{Br}^- + 2.072\text{H}_2\text{O}$	[31]
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.124\text{CH}_4 + 0.107\text{NO}_3^- + \text{SeO}_4^{2-} + 2.104\text{H}^+ \longrightarrow 0.107\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.59\text{CO}_2 + \text{Se}^0 + 2.929\text{H}_2\text{O}$	[28]
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$0.749\text{CH}_4 + 0.107\text{NO}_3^- + \text{CrO}_4^{2-} + 5.1\text{H}^+ \longrightarrow 0.107\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0.214\text{CO}_2 + \text{Cr}^{3+} + 3.67\text{H}_2\text{O}$	[30]

## 4 结语与展望

H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR作为一种新兴的水处理技术,使得以H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>为基质的MBfR可以成为基于微生物的新型温室气体减排技术。H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR具有气体利用率高、成本低、占地面积小等优点,不仅在氧化性污染物去除方面表现优异,而且在促进自然界碳循环方面也有巨大潜力,能够推进污水处理行业的低碳转型,为我国实现“碳达峰”和“碳中和”目标提供新途径。

H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-MBfR技术目前还存在以下问题:(1)H<sub>2</sub>-MBfR在去除氧化性污染方面具有优秀的性能,但利用CO<sub>2</sub>为唯一碳源的研究甚少;(2)CH<sub>4</sub>-MBfR对单种污染物的去除能够达到理想效果,但处理多种污染物时存在相互抑制的现象;(3)厌氧状态和氧限制状态的CH<sub>4</sub>-MBfR有不同表现,影响机理尚未被揭示;(4)对于污染物还原产物的利用还没有明确研究;(5)目前的研究基本是在实验室理想条件下进行的,MBfR是否能应对复杂的实际情况依旧不明确。

### 参考文献

- [1] HWANG K L, BANG C H, ZOH K D. Characteristics of methane and nitrous oxide emissions from the wastewater treatment plant [J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 881-884.
- [2] 李坚, 张书景, 金毓崧, 等. 污水处理厂消化沼气脱硫(H<sub>2</sub>S)实验[J]. 环境工程, 2006, 24(1): 43-46.
- [3] DEMIRBAS A, TAYLAN O, KAYA D. Biogas production from municipal sewage sludge (MSS) [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016, 38(20): 3027-3033.
- [4] SHEN Yanwen, LINVILLE J L, URGUN-DEMIRTAS M, et al. An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 346-362.
- [5] WEILAND P. Biogas production: Current state and perspectives [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(4): 849-860.
- [6] ZHU Jing, WANG Qian, YUAN Mengdong, et al. Microbiology and potential applications of aerobic methane oxidation coupled to denitrification (AME-D) process: A review [J]. Water Research, 2016, 90: 203-215.
- [7] 钟佛华, 张彦浩, 夏四清. 去除饮用水中氧化态污染物的氢基质膜生物反应器[J]. 工业水处理, 2009, 29(11): 7-10.
- [8] NERENBERG R. The membrane biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 38: 131-136.

- [9] RITTMANN B E. Biofilms, active substrata, and me[J]. *Water Research*, 2018, 132: 135–145.
- [10] CRESPO J G, VELIZAROV S, REIS M A. Membrane bioreactors for the removal of anionic micropollutants from drinking water[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2004, 15(5): 463–468.
- [11] XIA Siqing, ZHONG Fohua, ZHANG Yanhao, et al. Bio-reduction of nitrate from groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 257–262.
- [12] LU Jianjiang, YAN Weijia, SHANG Wentao, et al. Simultaneous enhancement of nitrate removal flux and methane utilization efficiency in MBfR for aerobic methane oxidation coupled to denitrification by using an innovative scalable double-layer membrane[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116936.
- [13] JANG D, HWANG Y, SHIN H, et al. Effects of salinity on the characteristics of biomass and membrane fouling in membrane bioreactors[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 50–56.
- [14] LEE K C, RITTMANN B E. Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1551–1556.
- [15] TROTSSENKO Y A, KHMELENINA V N. Biology of extremophilic and extremotolerant methanotrophs[J]. *Archives of Microbiology*, 2002, 177(2): 123–131.
- [16] SUN Feiyan, DONG Wenyi, SHAO Mingfei, et al. Aerobic methane oxidation coupled to denitrification in a membrane biofilm reactor: Treatment performance and the effect of oxygen ventilation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 145: 2–9.
- [17] ZHOU Chen, ONTIVEROS-VALENCIA A, NERENBERG R, et al. Hydrogenotrophic microbial reduction of oxyanions with the membrane biofilm reactor[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 3268.
- [18] LUO Yihao, CHEN Ran, WEN Lilian, et al. Complete perchlorate reduction using methane as the sole electron donor and carbon source[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2341–2349.
- [19] 林华, 苑宇杭, 韩亚梅, 等. 氢基质生物膜反应器同步去除溴酸盐和高氯酸盐的影响因素分析[J]. *水处理技术*, 2021, 47(2): 112–118.
- LIN Hua, YUAN Yuhang, HAN Yamei, et al. The influence factors of simultaneous removal of bromate and perchlorate by hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(2): 112–118.
- [20] JIANG Minmin, ZHANG Yuanyuan, YUAN Yuhang, et al. Nitrate removal and dynamics of microbial community of a hydrogen-based membrane biofilm reactor at diverse nitrate loadings and distances from hydrogen supply end[J]. *Water*, 2020, 12(11): 3196.
- [21] CAI Chen, HU Shihu, GUO Jianhua, et al. Nitrate reduction by denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms can reach a practically useful rate[J]. *Water Research*, 2015, 87: 211–217.
- [22] LUO Jinghuan, CHEN Hui, YUAN Zhiguo, et al. Methane-supported nitrate removal from groundwater in a membrane biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2018, 132: 71–78.
- [23] ZHAO Heping, VAN GINKEL S, TANG Youneng, et al. Interactions between perchlorate and nitrate reductions in the biofilm of a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10155–10162.
- [24] XIE Ting, YANG Qi, WINKLER M K H, et al. Perchlorate bioreduction linked to methane oxidation in a membrane biofilm reactor: Performance and microbial community structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 244–252.
- [25] DOWNING L S, NERENBERG R. Kinetics of microbial bromate reduction in a hydrogen-oxidizing, denitrifying biofilm reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98(3): 543–550.
- [26] LUO Jinghuan, WU Mengxiong, YUAN Zhiguo, et al. Biological bromate reduction driven by methane in a membrane biofilm reactor[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(12): 562–566.
- [27] XIA Siqing, XU Xiaoyin, ZHOU Lijie. Insights into selenate removal mechanism of hydrogen-based membrane biofilm reactor for nitrate-polluted groundwater treatment based on anaerobic biofilm analysis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 178: 123–129.
- [28] LAI Chunyu, WEN Lilian, SHI Lingdong, et al. Selenate and nitrate bioreductions using methane as the electron donor in a membrane biofilm reactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10179–10186.
- [29] 夏四清, 杨昕, 钟佛华, 等. 利用氢基质生物膜反应器去除地下水中的Cr(VI)[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2010, 38(9): 1303–1308.
- XIA Siqing, YANG Xin, ZHONG Fohua, et al. Cr(VI) reduction from groundwater by hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2010, 38(9): 1303–1308.
- [30] ZHONG Liang, LAI Chunyu, SHI Lingdong, et al. Nitrate effects on chromate reduction in a methane-based biofilm[J]. *Water Research*, 2017, 115: 130–137.
- [31] LAI Chunyu, LÜ Panlong, DONG Qiuyi, et al. Bromate and nitrate bioreduction coupled with poly- $\beta$ -hydroxybutyrate production in a methane-based membrane biofilm reactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7024–7031.
- [32] 李海翔, 张欢, 蒋敏敏, 等. 氢基质自养微生物还原降解水中溴酸盐的可行性[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(6): 960–966.
- LI Haixiang, ZHANG Huan, JIANG Minmin, et al. Feasibility of bioreductive degradation of bromate in water by autohydrogenotrophic microorganisms [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(6): 960–966.
- [33] 林华, 孙戡, 张学洪, 等. 氢气压力和进水流速对氢基质生物膜反应器同步去除溴酸盐和高氯酸盐的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2393–2401.
- LIN Hua, SUN Jian, ZHANG Xuehong, et al. Effects of hydrogen

- pressure and influent flow rate on simultaneous removal of bromate and perchlorate in a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2393-2401.
- [34] MIAO Yu, LIAO Runhua, ZHANG Xuxiang, et al. Metagenomic insights into Cr(VI) effect on microbial communities and functional genes of an expanded granular sludge bed reactor treating high-nitrate wastewater[J]. Water Research, 2015, 76: 43-52.
- [35] LAI Chunyu, ZHONG Liang, ZHANG Yin, et al. Bioreduction of chromate in a methane-based membrane biofilm reactor[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5832-5839.
- [36] LI Haixiang, LIN Hua, XU Xiaoyin, et al. Simultaneous bioreduction of multiple oxidized contaminants using a membrane biofilm reactor[J]. Water Environment Research, 2017, 89(2): 178-185.
- [37] 常纪文, 井媛媛, 耿瑜, 等. 推进市政污水处理行业低碳转型, 助力碳达峰、碳中和[J]. 中国环保产业, 2021(6): 9-17.
- CHANG Jiwen, JING Yuanyuan, GENG Yu, et al. Promote the low-carbon transformation of municipal sewage treatment industry and facilitate the realization of emission peak and carbon neutrality[J]. China Environmental Protection Industry, 2021(6): 9-17.
- [38] GHAFARI S, HASAN M, AROUA M K. Effect of carbon dioxide and bicarbonate as inorganic carbon sources on growth and adaptation of autohydrogenotrophic denitrifying bacteria[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 1507-1513.
- [39] 夏四清, 徐晓茵, 王晨辉. 利用  $CO_2$  为碳源的新型氢基生物膜技术去除水中硝酸盐[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1050-1057.
- XIA Siqing, XU Xiaoyin, WANG Chenhui. Bioreduction of nitrate in a hydrogen-based membrane biofilm reactor (MBfR) using  $CO_2$  as carbon source[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1050-1057.
- [40] JIANG Minmin, ZHENG Junjian, PEREZ-CALLEJA P, et al. New insight into  $CO_2$ -mediated denitrification process in  $H_2$ -based membrane biofilm reactor: An experimental and modeling study[J]. Water Research, 2020, 184: 116177.
- [41] KNIEF C. Diversity and habitat preferences of cultivated and uncultivated aerobic methanotrophic bacteria evaluated based on pmoA as molecular marker[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 1346.
- [42] STRONG P J, XIE S, CLARKE W P. Methane as a resource: Can the methanotrophs add value?[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4001-4018.
- [43] MERAZ J L, DUBRAWski K L, EL ABBADI S H, et al. Membrane and fluid contactors for safe and efficient methane delivery in methanotrophic bioreactors[J]. Journal of Environmental Engineering, 2020, 146(6): 03120006.
- [44] ROSS M O, MACMILLAN F, WANG Jingzhou, et al. Particulate methane monooxygenase contains only mononuclear copper centers[J]. Science, 2019, 364(6440): 566-570.
- [45] HAGEMEIER C H, CHISTOSERDOVA L, LIDSTROM M E, et al. Characterization of a second methylene tetrahydromethanopterin dehydrogenase from *Methylobacterium extorquens* AM1[J]. European Journal of Biochemistry, 2000, 267(12): 3762-3769.
- [46] YOCH D C, CHEN Y P, HARDIN M G. Formate dehydrogenase from the methane oxidizer *Methylosinus trichosporium* OB3b[J]. Journal of Bacteriology, 1990, 172(8): 4456-4463.
- [47] MODIN O, FUKUSHI K, YAMAMOTO K. Denitrification with methane as external carbon source[J]. Water Research, 2007, 41(12): 2726-2738.
- [48] CROSSMAN Z M, ABRAHAM F, EVERSLED R P. Stable isotope pulse-chasing and compound specific stable carbon isotope analysis of phospholipid fatty acids to assess methane oxidizing bacterial populations in landfill cover soils[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(5): 1359-1367.
- [49] MA Ruochan, CHU Yixuan, WANG Jing, et al. Stable-isotopic and metagenomic analyses reveal metabolic and microbial link of aerobic methane oxidation coupled to denitrification at different  $O_2$  levels[J]. Science of the Total Environment, 2021, 764: 142901.
- [50] KNITTEL K, BOETIUS A. Anaerobic oxidation of methane: Progress with an unknown process[J]. Annual Review of Microbiology, 2009, 63: 311-334.
- [51] BOETIUS A, RAVENSCHLAG K, SCHUBERT C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. Nature, 2000, 407(6804): 623-626.
- [52] GUERRERO-CRUZ S, VAKSMA A, HORN M A, et al. Methanotrophs: Discoveries, environmental relevance, and a perspective on current and future applications[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 678057.
- [53] CAI Chen, SHI Ying, GUO Jianhua, et al. Acetate production from anaerobic oxidation of methane via intracellular storage compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7371-7379.
- [54] KURTH J M, SMIT N T, BERGER S, et al. Anaerobic methanotrophic archaea of the ANME-2d clade feature lipid composition that differs from other ANME archaea[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2019, 95(7): fiz082.
- [55] ETTWIG K F, BUTLER M K, LE PASLIER D, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria[J]. Nature, 2010, 464(7288): 543-548.
- [56] ETTWIG K F, SPETH D R, REIMANN J, et al. Bacterial oxygen production in the dark[J]. Frontiers in Microbiology, 2012, 3: 273.
- [57] THAUER R K. Functionalization of methane in anaerobic microorganisms[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6712-6713.

[作者简介] 张毅(1997—), 硕士。电话: 15729799949, E-mail: wxyzhangyi@163.com。通讯作者: 李海翔, 教授, 博士。电话: 13707737316, E-mail: lihaixiang0627@163.com。

[收稿日期] 2022-06-30(修改稿)