

潮汐式嗜氢型甲烷化性能及其用于 CO₂ 富液再生可行性

苗佳慧¹, 王建城², 代雅男², 徐 恒¹, 张佳音¹, 赵敏楠¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 滨州魏桥国科高等技术研究院, 山东 滨州 256606)

摘要: 碳捕集与转化利用是应对气候变暖、实现“双碳”目标的重要手段之一。化学吸收法是目前发展成熟的碳捕集技术之一, 但面临 CO₂ 富液再生能耗高的问题。为降低碳捕集成本, 提出了一种基于嗜氢型甲烷化的 CO₂ 富液生物再生方法, 即以 Na₂CO₃ 和微生物营养液配制 pH 为 10 的溶液作为 CO₂ 吸收剂, 同时利用嗜氢型甲烷化过程将吸收富液中的 CO₂ 转化为 CH₄, 实现 CO₂ 富液再生和吸收剂循环利用。为提高 CO₂ 生物转化速率, 构建了一种潮汐式嗜氢型甲烷化反应器, 在完成该反应器启动阶段运行性能研究的基础上, 考察了该反应器用于 CO₂ 富液生物再生的可行性。结果表明: 潮汐式嗜氢型甲烷化反应器在第 33 天时的气体停留时间 (Gas Residence Time, GRT) 达到 23 min, 反应器出口 CH₄ 体积分数为 95% 左右, CO₂ 转化速率是常规滴流床和固定床的 10 倍左右; 启动阶段的 pH、碱度基本保持稳定, 未出现明显的有机酸积累现象, 有机酸总浓度平均值为 0.2~2.3 mmol/L。在随后 5 个周期的 CO₂ 富液生物再生试验中, 再生后吸收剂的 CO₂ 吸收量平均值为 55 mmol/L, 标准差为 1.1 mmol/L, 再生后吸收剂的 pH 稳定在 9.53±0.05, 说明基于嗜氢型甲烷化的 CO₂ 富液生物再生可基本实现吸收剂的循环利用; CO₂ 富液生物再生试验结束后, 反应器内耐碱性细菌属 *Proteiniborus*、*Acinetobacter* 以及古菌属 *Methanobacterium* 的相对丰度增加, 说明微生物通过群落结构调整逐步适应在弱碱性条件下开展 CO₂ 甲烷化等代谢活动。

关键词: 碳捕集; 嗜氢型甲烷化; CO₂ 生物转化; 生物再生; 化学吸收

中图分类号: X701 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2024)11-0104-08

Performance of tidal hydrogenotrophic methanation and its feasibility for regenerating CO₂-loaded solutions

MIAO Jiahui¹, WANG Jiancheng², DAI Yanan², XU Heng¹, ZHANG Jiayin¹, ZHAO Minnan¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China;

2. Binzhou Institute of Technology, Binzhou 256606, China)

Abstract: To counteract global warming and reach the “double carbon” target, carbon capture, conversion, and utilization (CCCU) is a crucial technical strategy. One of the most recognizable carbon capture techniques, chemical absorption requires a lot of energy to regenerate CO₂-loaded solutions. Bio-regeneration of CO₂-loaded solutions using hydrogenotrophic methanation was proposed here for reducing carbon capture costs. In this method, a solution with a pH of 10 was prepared with Na₂CO₃ and microbial nutrient solutions as CO₂ absorbents, and hydrogenotrophic methanation was used to convert CO₂ to CH₄ so that the solution could be regenerated and the absorbent reused. Initially, a tidal hydrogenotrophic methanation reactor was developed in order to increase the rate of CO₂ bioconversion. Its viability for bio-regeneration of CO₂-loaded solutions was determined after examining its startup performance. The results showed that on day 33, the gas residence time (GRT) of the tidal hydrogenotrophic methanation reactor had reached 23 minutes

收稿日期: 2023-06-13; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.NN23061301

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51908547); 教育部产学研合作协同育人资助项目(220506429102839)

作者简介: 苗佳慧(1998—), 女, 新疆乌鲁木齐人, 硕士研究生。E-mail: 904304408@qq.com

通讯作者: 徐 恒(1988—), 男, 安徽安庆人, 副教授。E-mail: xuheng@cumtb.edu.cn

引用格式: 苗佳慧, 王建城, 代雅男, 等. 潮汐式嗜氢型甲烷化性能及其用于 CO₂ 富液再生可行性 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(11): 104-111.

MIAO Jiahui, WANG Jiancheng, DAI Yanan, et al. Performance of tidal hydrogenotrophic methanation and its feasibility for regenerating CO₂-loaded solutions [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(11): 104-111.



and the CH₄ content at the reactor outlet was about 95%, indicating a CO₂ conversion rate about 10 times higher than that of the conventional trickling bed and fixed bed. During the start-up phase, pH and alkalinity were essentially stable, there was no obvious accumulation of organic acids, and the average total organic acid concentration ranged from 0.2 to 2.3 mmol/L. In the subsequent 5 cycles of CO₂-loaded solution bio-regeneration experiments, the regenerated absorbent's mean CO₂ uptake was 55 mmol/L with a standard deviation of 1.1 mmol/L. The pH of the regenerated absorbent remained stable at 9.53±0.05, indicating that a CO₂-loaded solution based on hydrogenotrophic methanation could effectively recycle absorbent. In the reactor, the relative abundance of the alkali-tolerant bacterial genera *Proteiniborus* and *Acinetobacter* and the archaeon *Methanobacterium* increased after the CO₂-loaded solution bio-regeneration experiment. Results indicate that microorganisms have progressively adapted to weakly alkaline environments by reorganizing their communities to conduct metabolic processes such as CO₂ methanation.

Key words: carbon capture; hydrogenotrophic methanation; CO₂ bioconversion; bio-regeneration; chemical absorption

0 引言

随着全球 CO₂ 排放量的逐年上升,其造成的温室效应、全球气候变暖等一系列环境问题已成为全人类需要面临的重大挑战之一^[1-2]。开展碳捕集与转化利用是应对气候变化和促进可持续发展的有效途径之一。化学吸收法是碳捕集技术中应用最为成熟和最具商业可行性的技术之一,具有反应速率快、吸收效果好等优势,目前已在国内外实现工程应用^[3-6]。然而,目前限制化学吸收法进一步发展的瓶颈之一是 CO₂ 富液再生能耗高的问题,典型 MEA 吸收法热再生 CO₂ 所需能耗达 3 GJ/t^[7],约占整个碳捕集系统成本的 80%^[8]。针对此问题,探索低能耗的 CO₂ 富液再生技术是目前化学吸收法研究的重要方向之一。目前低能耗 CO₂ 富液再生方法主要有新型吸收剂的开发^[9]、再生过程的传质强化^[10-12]以及基于 CO₂ 转化的富液再生法^[13]等。其中,在基于 CO₂ 转化的富液再生过程中,分子态 CO₂ 无需从富液中分离出来,而是直接对 CO₂ 富液进行转化,在生产高附加值碳基产品的同时,实现 CO₂ 富液再生,该方法有望大幅度降低碳捕集转化的整体能耗^[14]。

嗜氢型甲烷化是目前较为成熟的一种 CO₂ 转化技术,其原理是在供 H₂ 条件下,利用嗜氢型甲烷化菌的代谢作用将 CO₂ 转化为 CH₄,该技术具有操作成本低、反应条件温和、杂质适应性强等优势^[15]。然而,尚未有研究将嗜氢型甲烷化应用于 CO₂ 富液再生,此外,该技术面临着反应速率偏低的问题^[16]。强化气液传质和增加生物量是目前提高嗜氢型甲烷化反应器性能的核心^[17]。笔者在常用的滴流床反应器基础上,开发了一种潮汐式嗜氢型甲烷化反应器^[18],该反应器采用营养液定期浸泡微生物载体的方式,替代滴流床反应器中的顶部喷淋。一方面降低反应器运行期间的持液量,进一步提高气液接触面积;另一方面,保证反应器内所有生物膜被营养液均匀浸润,促进活性微生物生长繁殖和提高生物量,进

一步提升嗜氢型甲烷化速率。笔者在研究潮汐式嗜氢型甲烷化反应器启动性能的基础上,开展多个周期的 CO₂ 吸收-富液生物再生试验,考察基于嗜氢型甲烷化的 CO₂ 富液再生的可行性。

1 试验

1.1 试验方法

接种污泥取自北京市某污水处理厂,其总固体(TS)为 15.9 g/L,挥发性固体(VS)为 6.9 g/L。微生物营养液组成见表 1。

表 1 微生物营养液组成

Table 1 Composition of microbial nutrient solution

组成	含量
NaHCO ₃ /(g · L ⁻¹)	1.2
NaCl/(g · L ⁻¹)	0.25
NH ₄ Cl/(g · L ⁻¹)	1
CaCl ₂ · 2H ₂ O/(g · L ⁻¹)	0.1
MgCl ₂ · 6H ₂ O/(g · L ⁻¹)	0.1
KH ₂ PO ₄ /(g · L ⁻¹)	0.11
KH ₂ PO ₄ /(g · L ⁻¹)	0.22
Na ₂ SO ₄ /(g · L ⁻¹)	0.05
微量元素母液体积比/(mL · L ⁻¹) ^[19-20]	1
维生素母液体积比/(mL · L ⁻¹) ^[19-20]	5

试验采用的微生物载体为海绵材料,其尺寸为 5 mm × 5 mm × 5 mm,堆积密度为 0.03 g/cm³,比表面积为 35.5 m²/g,孔隙率为 89.4%。利用 Na₂CO₃ 调节微生物营养液 pH 至 10,将该 pH=10 的溶液作为 CO₂ 吸收剂。

1.2 试验装置和过程

图 1 为试验采用的潮汐式嗜氢型甲烷化反应器,其横截面积为 19.63 cm²,高 165 cm,有效容积约为 3.2 L。该反应器由上至下依次为气相反应区、

液相反应区和气体扩散区，其容积分别为 2.1、1.0、0.1 L；气体扩散区与液相反应区之间设置有微孔曝气器，液相反应区和气相反应区之间设置有多孔板，2 个反应区内共装填微生物载体 100 g，以及接种污泥 500 mL。反应器运行温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。进气为体积比为 4 : 1 的 H_2/CO_2 混合气，从反应器底部通过微孔曝气器通入反应器内。液相反应区上部和下部通过管路连接缓冲瓶进行营养液的循环。

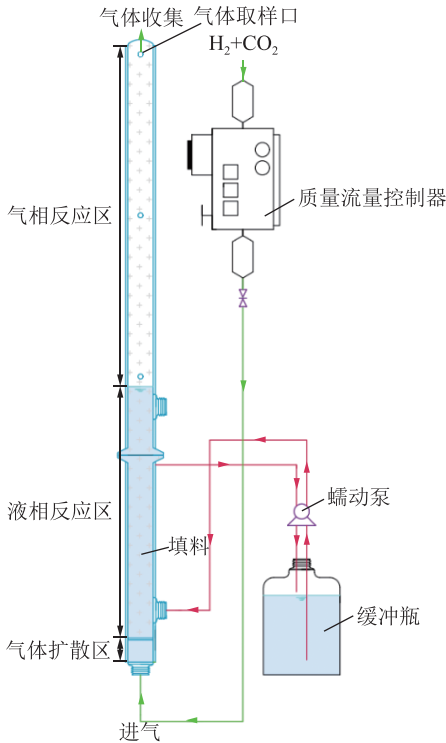


图1 潮汐式嗜氢型甲烷化反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of tidal hydrogenophilic methanation reactor

试验分为反应器启动阶段和 CO_2 富液生物再生阶段。

反应器启动阶段：向反应器内通入 H_2/CO_2 混合气，并通过提高进气量逐渐降低气体停留时间（Gas Residence Time, GRT），每 3 d 用营养液浸泡气相反应区内的微生物载体，每次浸泡 1 h，其中第 18 天向反应器内接种了新鲜污泥和营养液并连续浸泡 3 d；每天检测反应器上取样口的气体组分变化情况，每次浸泡前后测定营养液的 pH、碱度及有机酸浓度；当营养液碱度低于 2 000 mg/L 时，向营养液中投加 NaHCO_3 以维持反应器内 pH 缓冲能力。该阶段共持续 32 d。

CO_2 富液生物再生阶段：第 33 天移除缓冲瓶，停止营养液循环操作；用 CO_2 吸收剂吸收 CO_2 ，形成 CO_2 富液，并用 CO_2 富液置换反应器液相反应区溶液；利用蠕动泵将液相反应区的 CO_2 富液泵送

至反应器顶部，让 CO_2 富液自上而下喷淋，喷淋流量设置为 70 mL/min，同时进气调整为 20 mL/min 的 H_2 ；每 1 h 检测吸收液的 pH，当吸收液 pH 接近 9.5 时认为完成该周期的 CO_2 富液生物再生试验；关闭进气，向反应器内通入 N_2 ，将反应器内再生后的吸收剂泵出，测定吸收剂的碱度；继续进行下一周期的 CO_2 吸收与富液生物再生试验。该试验阶段共进行 5 个周期，每个周期反应时间均为 6 h。在 CO_2 富液生物再生试验前后，分别对反应器气相反应区内的微生物载体进行取样，利用高通量测序技术对微生物群落结构进行分析。

1.3 分析与计算方法

总固体 (TS)、挥发性固体 (VS)：采用重量法测定^[21]。

pH：通过 pH 测定仪（哈希 HQ40d）测定。

碱度：采用滴定法测定有效碱度 (Effective Alkalinity, A_E)、总碱度 (Total Alkalinity, A_T)^[22-23]。采用 $c_{\text{HCl}}=0.1 \text{ mol/L}$ 的 HCl 标准溶液滴定水样，有效碱度、总碱度滴定终点分别为 $\text{pH}=5.75$ 和 $\text{pH}=3.7$ ，水样体积为 50 mL 分别记录滴定终点时的 HCl 消耗体积为 V_1 和 V_2 。有效碱度 (A_E) 和总碱度 (A_T) 分别为

$$A_E = \frac{C_{\text{HCl}} V_1 \times 50.05 \times 1000}{50} \quad (1)$$

$$A_T = \frac{C_{\text{HCl}} V_2 \times 50.05 \times 1000}{50} \quad (2)$$

气体组分体积分数 (H_2 、 CH_4 和 CO_2 , %)：利用气相色谱仪 (Shimadzu GC-2014) 测定^[24]。

气体停留时间 (GRT)：根据反应器容积 V 和进气体积流量 F_{in} (101.325 kPa, 25 $^\circ\text{C}$) 计算，表示为

$$t = \frac{V}{F_{\text{in}}} \quad (3)$$

CO_2 吸收量：取有效容积为 2 L 的蓝盖瓶作为 CO_2 化学吸收反应容器，连接装有定量 CO_2 的气袋，向瓶内通入 CO_2 吹脱后，使用注射器向瓶内充入定量吸收剂，连续搅拌 12 h 后，记录气袋内剩余 CO_2 体积，得出单位体积吸收剂的 CO_2 吸收量。

高通量测序分析：对需分析的絮状污泥和生物膜样品进行 DNA 提取和 PCR 扩增。细菌 PCR 扩增采用 338F_806R 为引物，引物序列分别为 ACTCCTACGGGAGGCAGCAG 和 GGACTACHVGGGTW TCTAAT；古菌采用巢式 PCR 扩增法，第 1 轮引物为 Arch340F_Arch1000R，引物序列分别为 CCCTAYGGGGYGCASCAG 和 GGCCATGCACYWCYTCT C，第 2 轮引物为 Arch349F_Arch806R，引物序列分别为 GYGCASCAGKCGMGA AW 和 GGACTACVS

GGGTATCTAAT。最后使用 Illumina MiSeq 高通量测序平台进行基因测序。

2 结果与讨论

2.1 潮汐式嗜氢型甲烷化反应器启动性能

图 2 为反应器启动阶段出口处气体组分含量随时间的变化情况。启动时的 GRT 为 186 min, 此时出口 CH₄ 体积分数仅为 16.3%, 这可能与接种污泥未适应 H₂/CO₂ 基质和载体表面生物膜未形成有关。经过 1 d 的培养驯化, 反应器的嗜氢型甲烷化得到明显提升, 出口 CH₄ 体积分数达到 95% 左右。随后逐渐降低 GRT, 在 GRT 由 186 min 降至 37 min 过程中, 反应器出口 H₂、CO₂ 和 CH₄ 体积分数出现少许波动, 到第 7 天时, 出口 CH₄ 体积分数稳定在 92.2% 左右。第 10 天时, GRT 降至 31 min, 反应器出口 CH₄ 体积分数出现明显下降, 这说明此时载体表面生物膜的甲烷化活性不足以将通入的 H₂/CO₂ 混合气高效转化为 CH₄。经 13 d 的培养驯化后, 出口 CH₄ 体积分数再次保持在 95% 左右。当 GRT 从 31 min 降至 23 min 时 (第 25 天), 出口 CH₄ 体积分数同样出现先降低后升高的趋势, 最终稳定在 95% 左右。TSAPEKOS 等^[25] 在滴流床反应器中以 H₂/CO₂ 作为底物进行嗜氢型甲烷化试验, GRT 为 300 min; LEE 等^[26] 以体积比为 4:1 的 H₂/CO₂ 混合气作为原料, 利用厌氧固定床进行嗜氢型甲烷化试验, GRT 为 228 min。以上 GRT 是本试验的 10~13 倍, 由此可见, 潮汐式嗜氢型甲烷化反应器在 CO₂ 转化速率方面, 明显高于常用的滴流床、固定床等反应器, 具有良好的应用潜力。

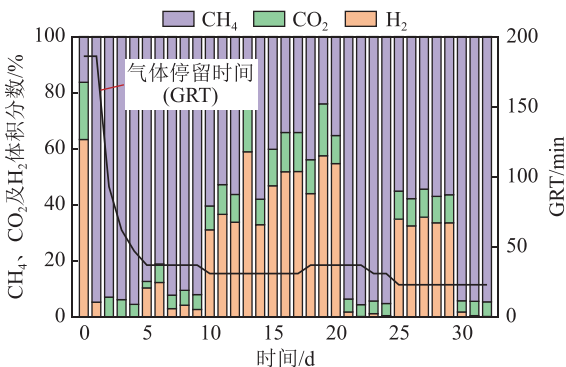


图 2 反应器 GRT 和出口气体组分变化

Fig. 2 Changes in GRT and outlet gas composition of reactor

图 3 给出了反应器浸泡前后缓冲瓶中营养液 pH、碱度的变化情况。pH 总体在 7.33~7.78 波动, 变化较为平稳, 原因是较高的有效碱度 (≥ 2000 mg/L) 使反应器具有良好的 pH 缓冲能力^[27]。试验初期, 由于接种污泥的碱度较高, 使得营养液

的 pH 和碱度较高, 相较于浸泡前, 每次浸泡后营养液的有效碱度和总碱度均略有下降, 这是由于反应器内产生的有机酸所导致的 (有机酸的具体产生情况下文将进一步讨论)。随着反应的进行, 反应器内产水量增加, 营养液 pH 和碱度总体上呈略微下降的趋势, 但在该试验阶段, 碱度始终未低于 2000 mg/L, 说明反应器运行良好, 具备良好的 pH 缓冲能力。

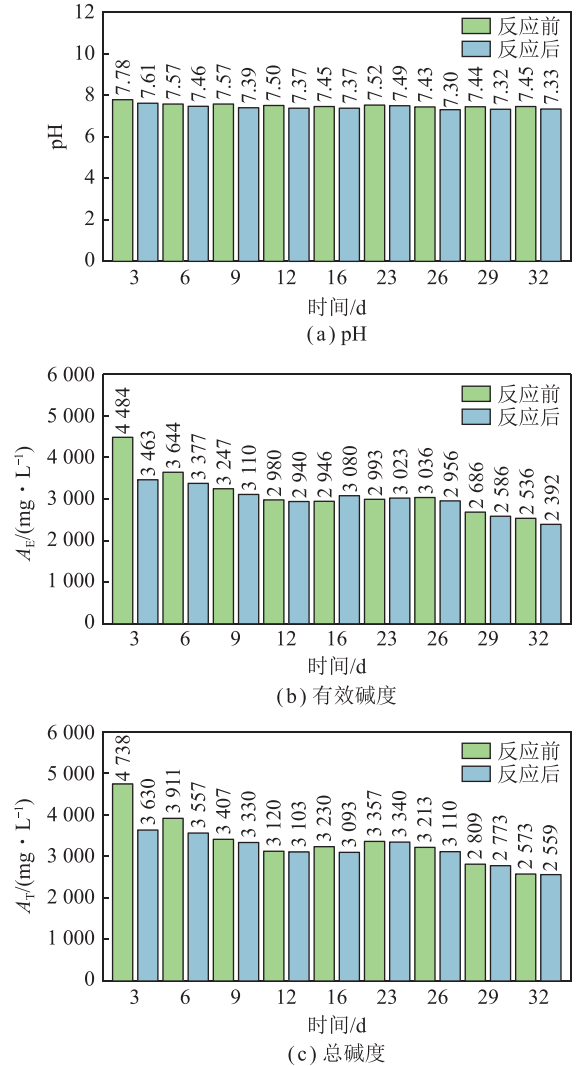


图 3 浸泡前后缓冲瓶中营养液 pH 和碱度变化

Fig. 3 Changes in pH and alkalinity of nutrient solution in buffer bottle before and after soaking

有机酸积累是影响嗜氢型甲烷化过程稳定性的重要因素之一, 为此对每次浸泡前后营养液中有机酸种类和浓度进行了检测, 结果如图 4 所示。试验中能检测到的有机酸有乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸和异戊酸。浸泡前后缓冲瓶中有机酸总浓度平均值分别为 0.2 mmol/L 和 2.3 mmol/L。每次浸泡后, 有机酸种类和浓度均明显增加, 说明有机酸主要产自反应器的气相反应区, 此处的厌氧微生物可能会

利用 H_2/CO_2 进行有机酸合成^[28-29]。由于这些有机酸后续会在液相反应区被降解，在下次浸泡前缓冲瓶中的有机酸种类和浓度均出现明显降低，说明该反应区在有机酸控制方面具有良好效果。

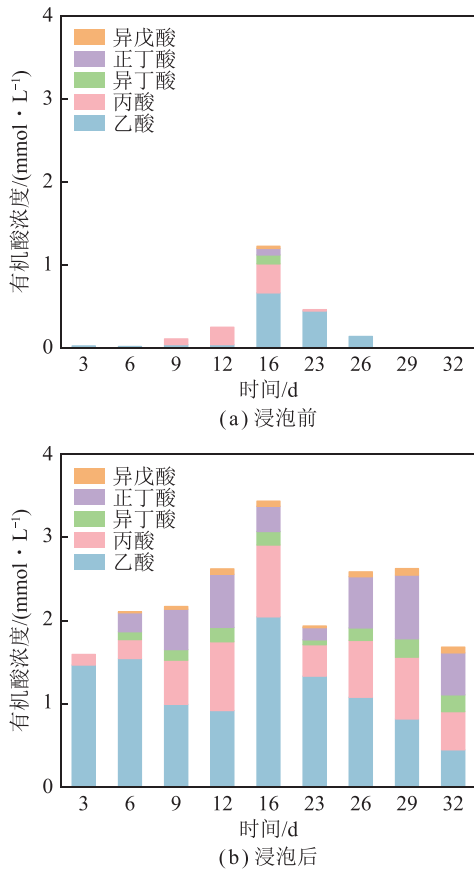


图4 浸泡前后营养液有机酸变化

Fig. 4 Changes in organic acids of nutrient solution before and after soaking

2.2 CO_2 富液生物再生性能

反应器启动阶段结束后，重复开展了5个周期的 CO_2 吸收与富液生物再生试验。图5给出了生物再生后吸收剂的 CO_2 吸收量变化，各周期 CO_2 吸收量无明显差异， CO_2 吸收量平均为 (55 ± 1.1) mmol/L，其中第5周期的 CO_2 吸收量为 56 mmol/L，约为初始吸收剂的 96.6%（初始吸收剂 CO_2 吸收量为 58 mmol/L），说明 CO_2 富液经过生物再生后基本恢复了 CO_2 吸收能力，且生物再生过程具有良好的稳定性。通过监测富液生物再生过程中溶液 pH 的变化情况（图6）可知，随着富液中 CO_2 和通入的 H_2 逐渐转化为 CH_4 ^[30]，溶液的 pH 逐渐升高，且连续在5个周期内表现出良好的重复性。富液的初始 pH 为 7.19 ± 0.24 ，其中在 0~1 h 升高得较快，随后逐渐减缓，并逐渐稳定在 9.53 ± 0.05 。以上试验结果表明，基于潮汐式嗜氢型甲烷化反应器的 CO_2 富液生物再生方法，能够实现吸收

剂的循环利用，具有良好的可行性。

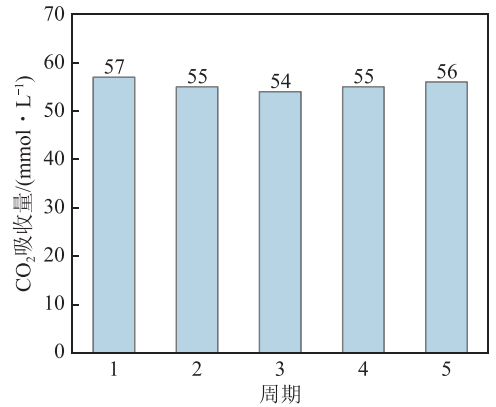


图5 每个周期吸收剂 CO_2 吸收量的变化

Fig. 5 Changes in CO_2 uptake of absorbent in each cycle

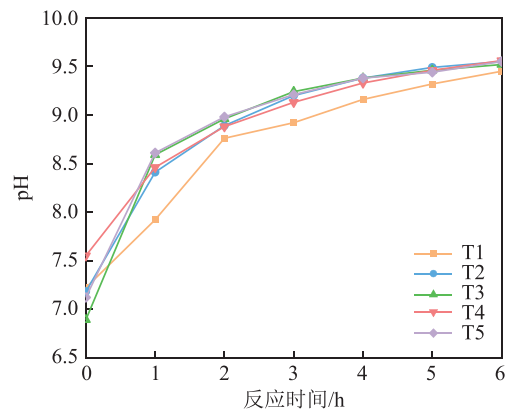


图6 每个周期吸收剂 pH 随反应时间的变化

Fig. 6 Changes in absorbent's pH with reaction time in each cycle

2.3 微生物群落分析

为进一步考察 CO_2 富液生物再生过程中弱碱性环境对该厌氧微生物的影响，对生物再生试验前后反应器内絮状污泥和载体生物膜分别取样，采用高通量测序技术对样品中古菌和细菌群落丰度分布情况进行了分析，结果如图7所示。其中，对于细菌群落，丰度 < 5% 的菌群归为 others；对于古菌群落，丰度 < 1% 的菌群归为 others。

对于细菌，再生试验后污泥样品中 *Trichococcus* 的丰度从 46.6% 降至 5.9%，*Acinetobacter* 的丰度从 0.6% 升至 41.4%。推测 *Trichococcus* 对于弱碱性环境的耐受力较低而被淘汰，但 *Acinetobacter* 更能适应弱碱性环境而得以富集。*Acinetobacter* 是一种典型的碳氢化合物降解菌^[31]，在厌氧生物膜的形成中起到关键作用^[32]。无论是在污泥样品还是在生物膜样品中，再生试验前 *Proteiniborus* 的丰度都极低，但再生试验后该菌属丰度分别升至 10.5% 和 28.7%。前期研究^[33]表明，*Proteiniborus* 具有较高的碱性耐

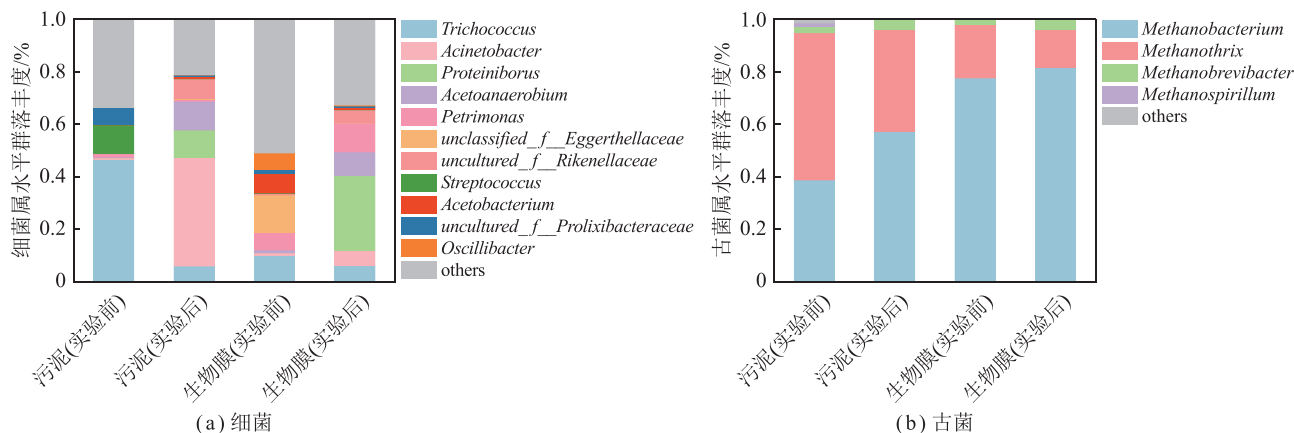


图7 絮状污泥及载体生物膜中细菌和古菌属水平群落相对丰度

Fig. 7 Relative abundance of bacteria and archaea at genus level in flocculated sludge and carrier biofilms

受离, 可将蛋白质转化为乙酸和氢等产物, 有利于 SCFAs 的生成。在该试验中, 由于 pH 的升高使得部分不耐受弱碱性环境的微生物被淘汰, 其细胞被分解产生蛋白质, 从而成为 *Proteiniborus* 的代谢基质, 使得该菌属丰度增加。另外, 载体生物膜样品中 *Proteiniborus* 的丰度高于污泥样品, 推测该菌属有利于生物膜的形成。

对于古菌, 所有样品中 *Methanobacterium* 和 *Methanothrix* 的丰度之和达 94.9% 以上。其中 *Methanothrix* 是典型的嗜乙酸型甲烷化菌, 主要利用乙酸生成 CH₄; *Methanobacterium* 为典型的嗜氢型甲烷化菌, 能够利用 H₂ 和 CO₂ 生成 CH₄^[34]。与再生试验前相比, 再生试验后污泥和生物膜样品中 *Methanobacterium* 的丰度均出现明显上升, 污泥由 38.7% 升至 57.3%, 生物膜样品由 77.7% 升至 81.7%; 而 *Methanothrix* 的丰度则分别由 56.2% 降至 38.9%、20.3% 降至 14.4%。由此推测, 嗜氢型甲烷化菌 *Methanobacterium* 对于弱碱性 pH 条件的耐受力比嗜乙酸型甲烷化菌 *Methanothrix* 更强。CHEN 等^[35]通过半连续试验研究了不同 pH 条件对嗜氢型甲烷化菌的影响, 结果表明, 当 pH 从 7.0~7.5 升至 8.5~9.0 时, *Methanobacterium* 的丰度显著提高; 此外, ROUT 等^[36]在 pH=11 的沉积物中发现了 *Methanobacterium*, 说明该菌属更适应碱性条件, 与试验得出的结果是一致的。

3 结 论

1) 潮汐式嗜氢型甲烷化反应器能实现 CO₂ 的高效转化, 在反应停留时间为 23 min 的条件下, 反应器出口 CH₄ 体积分数可达 95% 左右; 反应器运行稳定性良好, pH 维持在 7.33~7.78, 有效碱度维持在 2 000 mg/L 以上, 有机酸积累极低, 总浓度平均值为 0.2~2.3 mmol/L。

2) 潮汐式嗜氢型甲烷化反应器能实现 CO₂ 富液生物再生和吸收剂的循环利用, 吸收剂能够基本恢复至初始 CO₂ 化学吸收性能, 5 个周期 CO₂ 吸收量平均值为 (55±1.1) mmol/L, 其中第 5 周期的 CO₂ 吸收量为 56 mmol/L, 约为初始吸收剂的 94.8%, 再生后吸收剂的 pH 稳定在 9.53±0.05。

3) CO₂ 富液生物再生试验过程中的弱碱性环境导致反应器内絮状污泥和载体生物膜中的优势菌群发生明显变化, 耐碱性的细菌属 *Proteiniborus* 和 *Acinetobacter*, 以及嗜氢型甲烷化菌古菌属 *Methanobacterium* 相对丰度增加, 成为主要的 2 种优势菌属。

参考文献 (References):

- [1] LIU H L, ZHANG X, GAO H X, et al. Investigation of CO₂ regeneration in single and blended amine solvents with and without catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(27): 7656–7664.
- [2] LING H, LIU S, GAO H X, et al. Effect of heat-stable salts on absorption/desorption performance of aqueous monoethanolamine (MEA) solution during carbon dioxide capture process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 822–833.
- [3] MUMFORD K A, WU Y, SMITH K H, et al. Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(2): 125–141.
- [4] 陆诗建, 贡玉萍, 刘玲, 等. 有机胺 CO₂ 吸收技术研究现状与发展方向 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(9): 44–54.
LU Shijian, GONG Yuping, LIU Ling, et al. Research status and future development direction of CO₂ absorption technology for organic amine[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(9): 44–54.
- [5] 林海周, 吴大卫, 范永春, 等. 燃煤电厂烟气 CO₂ 化学吸收捕集液-液两相吸收剂开发进展 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(4): 21–30.
LIN Haizhou, WU Dawei, FAN Yongchun, et al. Development

- progress of liquid-liquid biphasic solvents for carbon dioxide chemical absorption capture from flue gas of coal-fired power plants[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(4): 21–30.
- [6] ARTANTO Y, JANSEN J, PEARSON P, et al. Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia[J]. *Fuel*, 2012, 101: 264–275.
- [7] 符乐, 杨阳, 徐文青, 等. 新型相变有机胺吸收捕集 CO₂ 技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(4): 2068–2080.
- FU Le, YANG Yang, XU Wenqing, et al. Research progress in CO₂ capture technology using novel biphasic organic amine absorbent[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(4): 2068–2080.
- [8] LEE H J, KIM M K, PARK J H. Decompression stripping of carbon dioxide from rich monoethanolamine through porous hydrophobic modified ceramic hollow fiber membrane contactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116304.
- [9] 赵然磊, 马文涛, 徐晓, 等. 二氧化碳捕集化学吸收剂的研究进展 [J]. *精细化工*, 2023, 40(1): 1–9.
- ZHAO Ranlei, MA Wentao, XU Xiao, et al. Research progress of chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(1): 1–9.
- [10] 张卫风, 邓兆雄, 邱雪霏, 等. 基于 MDEA 混合胺 CO₂ 富液的膜解吸法试验研究 [J]. *动力工程学报*, 2020, 40(9): 750–756.
- ZHANG Weifeng, DENG Zhaoxiong, QIU Xuefei, et al. Experimental study on membrane desorption of CO₂-rich solutions with MDEA mixed amine[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2020, 40(9): 750–756.
- [11] 张卫风, 邱雪霏, 李娟. CO₂ 吸收剂富液解吸工艺的研究进展 [J]. *应用化工*, 2019, 48(6): 1423–1427, 1432.
- ZHANG Weifeng, QIU Xuefei, LI Juan. Research progress on CO₂ absorbent liquid desorption process[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(6): 1423–1427, 1432.
- [12] 毛松柏, 叶宁, 朱道平. 低压 CO₂ 回收新技术捕集燃煤电厂烟气 CO₂[J]. *化学工程*, 2010, 38(5): 95–97.
- MAO Songbai, YE Ning, ZHU Daoping. Novel technology of CO₂ recovery with low partial pressure for capturing CO₂ in flue gas of coal-fired power station[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2010, 38(5): 95–97.
- [13] 李鹏程, 李美狄, 尹庆蓉, 等. 分批补加 NH₄HCO₃ 对化学吸收-微藻转化耦合系统的影响 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(9): 69–74.
- LI Pengcheng, LI Meidi, YIN Qingrong, et al. Effect of batch addition of NH₄HCO₃ on chemical absorption and microalgae conversion hybrid system[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(9): 69–74.
- [14] 邵文婧. 基于燃烧后碳捕集的燃煤电厂热力系统集成优化研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- SHAO Wenjing. Study on integrated optimization of thermodynamic system in coal fired power plants with post-combustion carbon capture[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018.
- [15] PRATOFIORITO G, HACKBARTH M, MANDEL C, et al. A membrane biofilm reactor for hydrogenotrophic methanation[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 124444.
- [16] PERRY S C, LEUNG P K, WANG L, et al. Developments on carbon dioxide reduction: Their promise, achievements, and challenges[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 20: 88–98.
- [17] DÍAZ I, PÉREZ C, ALFARO N, et al. A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 246–253.
- [18] 徐恒, 吴长江, 张新妙, 等. 一种潮汐式二氧化碳生物甲烷化装置: CN216192231U[P]. 2022–04–05.
- [19] ANGELIDAKI I, SANDERS W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants[J]. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 2004, 3(2): 117–129.
- [20] MORITA M, MALVANKAR N S, FRANKS A E, et al. Potential for direct interspecies electron transfer in methanogenic wastewater digester aggregates[J]. *MBio*, 2011, 2(4): 00159–11.
- [21] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] JENKINS S R, MORGAN J M, SAWYER C L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration[J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1983, 55(5): 448–453.
- [23] ANDERSON G K, YANG G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration[J]. *Water Environment Research*, 1992, 64(1): 53–59.
- [24] 徐恒, 汪翠萍, 颜锲, 等. 颗粒型厌氧生物膜改善高氢分压下丙酸降解抑制研究 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1435–1441.
- XU Heng, WANG Cuiping, YAN Kun, et al. Granule-based anaerobic biofilm enhances propionic acid degradation under high H₂ partial pressure[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(5): 1435–1441.
- [25] TSAPEKOS P, TREU L, CAMPANARO S, et al. Pilot-scale biomethanation in a trickle bed reactor: process performance and microbiome functional reconstruction[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 244: 114491.
- [26] LEE J C, KIM J H, CHANG W S, et al. Biological conversion of CO₂ to CH₄ using hydrogenotrophic methanogen in a fixed bed reactor[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 87(6): 844–847.
- [27] XIAO K K, GUO C H, ZHOU Y, et al. Acetic acid inhibition on methanogens in a two-phase anaerobic process[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 75: 1–7.
- [28] 郝文川. H₂/CO₂ 生物甲烷化进程研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- HAO Wenchuan. Study on H₂/CO₂ biological methanation process[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018.
- [29] LI X K, LIU G G, LIU S L, et al. The relationship between volatile fatty acids accumulation and microbial community succession triggered by excess sludge alkaline fermentation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 85–91.
- [30] FU S F, ANGELIDAKI I, ZHANG Y F. *In situ* biogas upgrading by

- CO₂-to-CH₄ bioconversion[J]. *Trends in Biotechnology*, 2021, 39(4): 336–347.
- [31] JUNG J, PARK W. *Acinetobacter* species as model microorganisms in environmental microbiology: Current state and perspectives[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(6): 2533–2548.
- [32] CHENG H, ZHOU J Q, HONG P Y. Attached-growth configuration outperforms continuously stirred tank anaerobic membrane bioreactors in alleviating membrane biofouling[J]. *Environmental Research*, 2021, 199: 111272.
- [33] 张倩倩. 生物膜载体耦合膜分离工艺强化污泥厌氧发酵产酸的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
ZHANG Qianqian. Synergetic effects of biofilm carriers and membrane separation on SCFAs production of anaerobic sludge fermentation[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021.
- [34] 蒋金和. 厌氧消化系统中氢气还原二氧化碳产甲烷及其微生物组成和多样性研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.
JIANG Jinhe. Methane production from hydrogen and carbon dioxide and its microbial composition and diversity in anaerobic digestion system[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2021.
- [35] CHEN L R, DU S Y, XIE L. Effects of pH on ex-situ biomethanation with hydrogenotrophic methanogens under thermophilic and extreme-thermophilic conditions[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2021, 131(2): 168–175.
- [36] ROUT S P, CHARLES C J, GARRATT E J, et al. Evidence of the generation of isosaccharinic acids and their subsequent degradation by local microbial consortia within hyper-alkaline contaminated soils, with relevance to intermediate level radioactive waste disposal[J]. *PLoS One*, 2015, 10(3): 0119164.