

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023042601

CSTR:32061.14.hjhx.2023042601

王朴淳, 吴瑒, 陈银广, 等. 厌氧膜生物反应器出水溶解甲烷回收研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3489-3503.

WANG Puchun, WU Yang, CHEN Yinguang, et al. Research progress of dissolved methane recovery from anaerobic membrane bioreactor effluent[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (10): 3489-3503.

厌氧膜生物反应器出水溶解甲烷回收研究进展*

王朴淳¹ 吴瑒¹ 陈银广^{1,2} 郑雄^{1,2**}

(1. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092;

2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海, 200092)

摘要 厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 是一种能耗低、处理效率高的污水处理技术。然而, 受温度、污泥龄、水力停留时间等工艺参数的影响, 生成的甲烷大量溶解在出水中形成过饱和溶液, 并随出水排放至环境中, 造成了能源物质损失和温室气体排放。若将溶解甲烷有效回收, 其可作为补充能源或脱氮碳源原位利用, 具有重要的应用价值。为了实现 AnMBR 出水溶解甲烷有效回收或再利用, 本文阐述了目前 3 种主流回收溶解甲烷技术 (膜回收技术、反硝化厌氧甲烷氧化技术、微生物燃料电池) 的原理、回收效能和局限性。在此基础上, 评估了 AnMBR 处理污水全过程的碳足迹, 并针对 AnMBR 出水溶解甲烷回收的未来研究进行了展望。本研究可为双碳背景下 AnMBR 技术实现能量盈余和资源回收提供理论依据和技术参考。

关键词 溶解甲烷, 厌氧膜生物反应器, 膜接触器, 反硝化厌氧甲烷氧化, 微生物燃料电池。

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Research progress of dissolved methane recovery from anaerobic membrane bioreactor effluent

WANG Puchun¹ WU Yang¹ CHEN Yinguang^{1,2} ZHENG Xiong^{1,2**}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai, 200092, China)

Abstract Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) is a wastewater treatment technology with low energy consumption and high treatment efficiency. However, due to the influences of process parameters such as temperature, sludge retention time, and hydraulic retention time, large amounts of generated methane are dissolved in the effluent and ultimately discharged into the environment in a supersaturated state, which not only results in serious energy loss, but also contributes to greenhouse gas emissions. The dissolved methane in the effluent can potentially be utilized as supplementary energy or a carbon source for in-situ nitrogen removal, offering critical application value. In order to effectively recover or reuse dissolved methane from the AnMBR effluent, this work explores the mechanism, efficacy, and limitations of three mainstream recovery technologies, including membrane recovery technology, denitrification anaerobic methane oxidation technology, and microbial fuel cell. Furthermore, the carbon footprint of the whole process of AnMBR wastewater treatment is evaluated,

2023年4月26日收稿(Received: April 26, 2023).

* 国家重点研发计划(2019YFC1906302)和上海自然科学基金(22ZR1466900)资助。

Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1906302) and Shanghai Natural Science Fund (22ZR1466900).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 021-65981361, E-mail: xiongzhen@tongji.edu.cn

and the future research of dissolved methane recovery from AnMBR effluent is prospected. This work provides theoretical basis and technical guidance for achieving energy surplus and resource recovery of AnMBR technology, aligning the goals of carbon peaking and carbon neutrality.

Keywords dissolved methane, anaerobic membrane bioreactor, membrane contractor, denitrifying anaerobic methane oxidation, microbial fuel cell.

为应对全球气候变化带来的严峻挑战,我国于2020年提出“碳达峰、碳中和”的目标,大力倡导节能减排,推动产业发展绿色低碳转型。在此背景下,污水处理行业也逐渐从传统的“高能耗和高碳排放型”转向“资源回收和能源节约型”。因此,如何提高污水资源和能源回收效率成为国内外研究者关注的热点与难点^[1]。

厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)将厌氧消化与膜处理技术有机结合,不仅实现了系统中功能微生物的长时间赋存,还克服了高水力负荷条件下污泥流失问题^[2],具有污染物去除效率高^[3]、占地面积小^[4]、运行稳定性强^[5]等优点。更重要的是,AnMBR将有机污染物转化为清洁能源甲烷^[6],甲烷可作为能源原位供污水厂发电和产热使用,对污水厂减污降碳协同增效、实现碳中和目标具有重要意义。然而,在AnMBR实际应用中,除了引发广泛关注的膜污染问题^[7-8],最近研究还聚焦于甲烷溶解致使能源回收效率低的难题。AnMBR处理污水后,28%—58%的甲烷会以溶解态的形式随出水排放流失^[9],造成了大量能源浪费和经济损失^[10]。同时,释放的甲烷会产生严重的温室效应,其增温潜势在20年尺度范围内是二氧化碳的84倍^[11]。因此,亟需制定AnMBR厌氧废水中溶解甲烷的回收策略,将其转化为电能或脱氮碳源原位利用^[12](图1)。

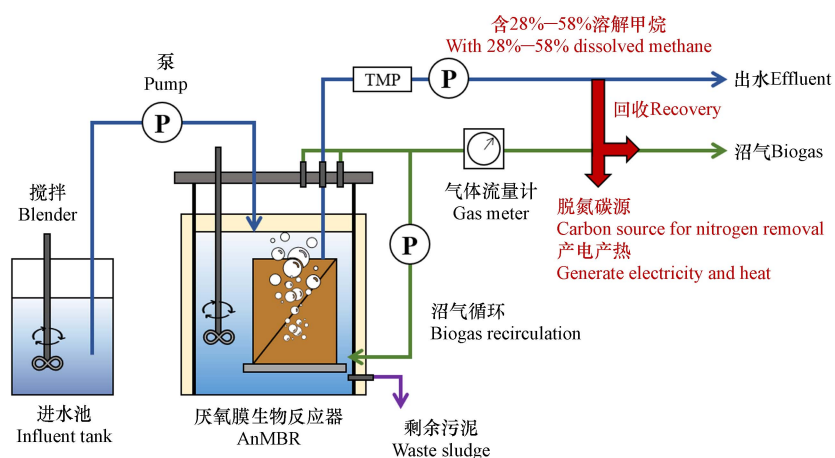


图1 AnMBR处理污水流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of AnMBR wastewater treatment process

本文阐述了AnMBR出水中溶解甲烷的产生现状和形成机理,研究了温度、污泥龄(sludge retention time, SRT)、水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)、有机负荷(organic loading rate, OLR)等主要工艺参数对AnMBR出水中溶解甲烷浓度的影响,阐述了膜接触器技术、反硝化厌氧甲烷氧化技术、微生物燃料电池等回收溶解甲烷技术的应用潜力。在此基础上评估了AnMBR处理污水全过程的碳足迹,并针对AnMBR出水回收溶解甲烷的未来研究进行了展望,为双碳背景下AnMBR技术实现能量盈余和资源回收提供理论依据和技术参考。

1 厌氧膜生物反应器溶解甲烷生成研究现状(Research situation of dissolved methane generation in anaerobic membrane bioreactors)

1.1 厌氧膜生物反应器甲烷生成原理

根据厌氧消化系统与膜组件放置的结构差异,AnMBR可分为内压外置式、吸引浸没式、吸引外置-浸没式等3种类型^[13]。然而,厌氧消化仍是AnMBR的技术核心,不同类型装置的基本原理均遵循厌

氧消化四阶段:水解阶段、酸化阶段、产乙酸阶段和产甲烷阶段^[14]. 在反应过程中,通过发酵细菌、同型产乙酸菌和乙酸产甲烷菌等微生物协同作用合成甲烷^[15]. 甲烷的产生主要有两条途径,分别为乙酸脱羧产甲烷(约占 3/4)和氢气还原 CO₂ 产甲烷(约占 1/4)^[16]. 相较于其他厌氧消化反应器, AnMBR 中膜组件的存在能有效避免产甲烷菌的流失,维持相对稳定的反应环境和较长的污泥龄,一定程度上提升了 AnMBR 的产甲烷效率^[17].

1.2 厌氧膜生物反应器中甲烷生成效能

AnMBR 能够将污水中的 COD 大部分转化为沼气,其中甲烷是沼气的主要成分(70%—90%),此外还包括 CO₂(30%—50%)和 N₂(0—15%)等气体^[18]. 目前, AnMBR 已广泛应用于工业废水处理,例如食品废水^[10]、麦芽糖厂废水^[19]、垃圾渗滤液^[20]等. 同时,越来越多的研究者开始探索 AnMBR 用于市政污水处理的可行性,并在不同规模的试验中取得了一定的进展^[21]. 表 1 展示了 AnMBR 对不同来源废水的处理效果,其中 COD 去除率普遍达到 85% 以上,而在较短的 HRT 和合适的环境温度条件下, COD 去除率可提高至 90% 以上. 甲烷是 AnMBR 能源回收的最终目标产物,实际应用中甲烷产量在 0.12—0.35 L·g⁻¹ (CH₄/COD_{removed}) 之间,甲烷转化效率在 38.1%—96.5% 之间^[18],这可能受到 OLR^[22]、HRT^[23]、温度^[24]、进水硫酸盐浓度^[25]和盐度^[26]等因素的影响. 值得注意的是,溶解甲烷占据了甲烷总产量的 28%—58%,造成了能源物质损失和碳排放,成为了 AnMBR 工程应用推广的限制因素之一^[27].

表 1 AnMBR 处理不同来源污水的甲烷产量

Table 1 Methane yield from AnMBR for treating various types of wastewater

废水类型 Type of wastewater	废水来源 Source of wastewater	规模/L Scale	进水COD浓度/ (mg·L ⁻¹) Influent COD concentration	温度/°C Temperature	COD去除率/% COD removal rate	甲烷产量/ (L·g ⁻¹) Methane yield	溶解甲烷占比/% Proportion	参考文献 Reference
	合成废水	2	400	35	98	0.3	NA	[28]
	合成废水	10	1000	15	94±2	0.19	18	[29]
	实际废水	16	373±148	30	83±1	NA	NA	[30]
市政污水	实际废水	20	200—400	25—30	85	0.31	26	[31]
	实际废水	20	412±88	15	90.5	0.12—0.23	17—25	[32]
	实际废水	120	610±260	NA	88±7	0.14±0.06	42	[33]
	实际废水	5000	416	25	91	0.19—0.21	20—22	[34]
	食品废水	2100	755—1403	10—27	87	0.07—0.169	NA	[35]
工业废水	甲醇废水	10	1286.5	37.5	89.8±1.1	NA	3	[36]
	垃圾渗滤液	4	7014	NA	46—64	0.12—0.35	NA	[37]
	麦芽糖厂	4.5	5002±242	36±1	90.2—94.1	0.308—0.345	NA	[19]

注: NA: 未知值. Note: NA: Unknown value.

1.3 厌氧膜生物反应器溶解甲烷传质机制

在 AnMBR 处理污水过程中,部分甲烷通过分子扩散或气泡方式,逐渐释放到表层大气中;另一部分通过形成水合物的形式,溶解于水中,形成溶解甲烷. 甲烷的溶解度主要取决于间隙填充作用及水合作用,该值与反应器内的温度和特定的甲烷分压密切相关. 根据亨利定律,温度越低、压强越高,甲烷溶解度越大,通常在 20—26 mg·L⁻¹ 左右^[38]. 理论上,利用液相与反应器顶空的热力学平衡,根据不同温度时的亨利系数,使用亨利定律可以计算出溶解甲烷理论浓度^[35]. 但在实际情况下,溶解甲烷常处于过饱和状态,实际流失的甲烷高于理论计算值. 为了精准测量出水中溶解甲烷的浓度,目前许多研究使用顶空平衡-气相色谱法进行直接测量^[39],并将实际值与计算值之比称为过饱和度. Yeo 等^[9]在使用 AnMBR 处理污水过程中,测得甲烷的过饱和度为 2.2—2.5,即实际溶解甲烷浓度约是计算值的 2 倍.

反应器内溶解甲烷的浓度与系统传质过程紧密相关(图 2),在混合均匀的系统,甲烷往往能克服液膜阻力,逃逸到顶空中,从而降低溶解甲烷的浓度. 目前 AnMBR 多数使用连续搅拌式反应器,内部混合液可充分混合,促进了甲烷在气液两相之间的传质过程. Ferrari 等^[40]观察到温度从 34 °C 降至

15 ℃ 的过程中, AnMBR 溶解甲烷的浓度没有发生明显改变, 主要归因于系统中混合液的高速循环所产生的高混合效率. 为了增加对传质过程的理解, 一般使用式(1)衡量厌氧反应器内稳态状态下甲烷从液相到气相的传质速率^[41].

$$K_{La} = \frac{Q_V}{k_H RT \left(\frac{CH_{4,L}}{CH_{4,eq}} - 1 \right)} \quad (1)$$

其中, K_{La} 是反应器传质系数 (h^{-1}), Q_V 是单位体积甲烷生成速率 ($L \cdot h^{-1} \cdot L_{reactor}^{-1}$), R 是理想气体常数 ($R=0.0821 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T 为反应器运行温度 (K), k_H 是温度 T 时的亨利系数 ($mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$), $CH_{4,L}$ 是测得的溶解甲烷浓度, $CH_{4,eq}$ 是运用亨利定律在当前甲烷分压下计算得到的溶解甲烷浓度. 因此, 在实际应用中, 利用测量得到的 Q_V 和溶解甲烷的浓度, 即可获得甲烷的传质速率.

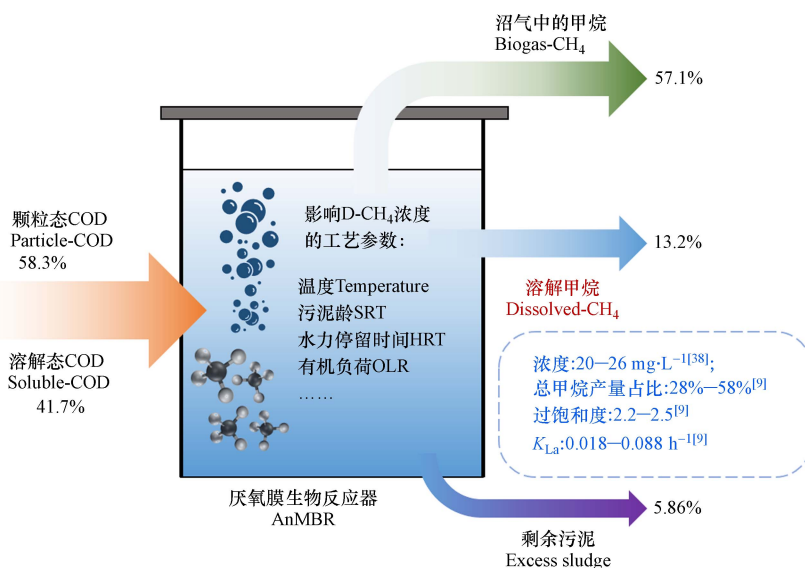


图 2 AnMBR 处理污水的 COD 质量平衡示意图

Fig.2 Schematic diagram of the COD mass balance of the wastewater treated by AnMBR

2 工艺参数对厌氧膜生物反应器出水溶解甲烷浓度的影响 (Effect of process parameters on dissolved methane concentration in anaerobic membrane bioreactor effluent)

溶解甲烷在厌氧反应器出水中普遍存在, 通过优化反应器的工艺参数 (温度、HRT、SRT、OLR 等), 可以最大限度地减少其在 AnMBR 出水中的浓度, 从而降低后续处理的能源浪费和成本投入. 本部分阐述了工艺参数对 AnMBR 出水溶解甲烷浓度的影响, 溶解甲烷浓度与甲烷生成和传质过程密切相关.

2.1 温度对溶解甲烷浓度的影响

温度是影响 AnMBR 出水中溶解甲烷浓度的决定性因素. 低温条件下, 甲烷的溶解度较高, 其在 20 ℃ 的溶解度比 35 ℃ 高出约 30%^[42]. 尽管厌氧消化的最佳反应温度为 35—38 ℃ (中温) 及 50—55 ℃ (高温), 但将污水从环境温度加热并维持上述温度需要耗费大量的能源. 因此, 低温条件 (环境温度) 下 AnMBR 处理污水的研究很有必要. 然而, 低温会导致微生物活性下降, 同时增加甲烷溶解度, 从而造成 AnMBR 出水中溶解甲烷的大量流失^[43]. 有研究表明 15—20 ℃ 条件下 AnMBR 溶解甲烷浓度较高, 可达到总甲烷产量的 47%^[33]. Rong 等^[24] 同样发现 25、20、15 ℃ 的 3 个温度条件下, AnMBR 出水中溶解甲烷的占比分别为 29%、35% 和 43%. 在更低的温度条件下 (15、12、9、6、3 ℃), 溶解甲烷呈现高度过饱和状态, 且溶解甲烷占比随着温度的降低而增加^[44], 该结果可能与生物膜的代谢活性相关^[45]. 另一项研究表明, 短期低温冲击 (从 35 ℃ 骤降至 15 ℃) 会导致 AnMBR 出水中溶解甲烷的浓度迅速升高, 其占比可达 48%^[29]. 该结果可能是由于温度突然下降, 尽管沼气产生完全停止, 但反应器顶空的甲烷迅速溶解, 大大提升了水中溶解甲烷的浓度. 因此, 控制反应温度对降低 AnMBR 出水中溶解甲烷浓

度具有重要作用。

2.2 SRT 对溶解甲烷浓度的影响

SRT 指微生物的平均停留时间,是影响沼气产量和微生物群落平衡的重要参数条件。Seco 等^[46]在长 SRT(140 d)条件下利用 AnMBR 处理城市污水,出水中溶解甲烷的浓度为 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{COD}$,占甲烷总产量的 46.5%。Pretel 等^[47]将 SRT 从 40 d 延长至 70 d,溶解甲烷占总甲烷产量的比例从 63% 降低至 44%。同时,研究发现较短的 SRT(20 d)更容易发生过饱和现象,可能由于甲烷产生速率高于甲烷从液相向气相的传质速率;而在长 SRT 条件下溶解甲烷浓度较低,可能因为产甲烷菌的底物浓度降低,使产甲烷速率降低,当其低于甲烷从液相向气相传质的速率时,难以发生过饱和现象^[48]。因此,通过调整 SRT 可以使 AnMBR 获得更高的甲烷产量,且可以使出水溶解甲烷浓度接近热力学平衡理论值。未来还需要开展更多研究以确定 SRT 对 AnMBR 出水溶解甲烷浓度的影响。

2.3 HRT 对溶解甲烷浓度的影响

HRT 指污水在反应器中平均停留时间,是影响反应器有机物去除的重要参数。通常情况下, HRT 过短会导致污水中的有机物不能被完全去除,而过长的 HRT 虽然能提高有机物去除率,但不利于提升反应器的处理效能。Kong 等^[34]将 HRT 分别设置为 48、24、12、8、6 h, AnMBR 出水溶解甲烷约占甲烷总产量的 19.8%—22.3%。Yang 等^[49]通过将 HRT 调节为 4、2、1 h,溶解甲烷占比分别为 7%、23%、67%,该结果可能由于 HRT 缩短导致溶解甲烷难以扩散至顶空所致。目前研究表明,长 HRT 条件下甲烷有充分的传质时间,一般无法检测到溶解甲烷的存在。而当 HRT 降低时,微生物有更多的底物可供利用,不仅提升了甲烷生成速率,也缩短了甲烷传质时间,从而导致溶解甲烷的浓度升高。因此,选择合适的 HRT 不仅有利于提升 AnMBR 的运行效能,还能有效控制溶解甲烷的浓度。

2.4 OLR 对溶解甲烷浓度的影响

OLR 是指单位体积微生物在单位时间内所能去除的有机物的量,对微生物生长代谢十分重要^[50]。大部分研究认为较高的 OLR 会增加 AnMBR 出水中溶解甲烷的浓度^[16]。然而, Yeo 等^[9]发现较高的 OLR 降低了溶解甲烷的占比及过饱和度,可能由于更高的 OLR 同时提高了甲烷生产和传质速率,导致更多的甲烷从液相转移到气相中,从而减少了溶解甲烷的浓度。Shin 等^[51]在相同 OLR 条件下分别计算了 AnMBR 处理低浓度和高浓度废水时出水中的溶解甲烷浓度,其中处理高浓度废水时溶解甲烷仅占甲烷产量的 0.8%,而这一数值在低浓度废水时高达 46%。因此,在 AnMBR 处理废水时,应根据废水来源合理选择 OLR,同时考虑溶解甲烷的浓度和传质速率等因素,以维持系统平衡和提高运行效能。

3 厌氧膜生物反应器溶解甲烷回收技术(Technology of dissolved methane recovery from anaerobic membrane bioreactor)

溶解甲烷回收是指将溶解在液相中甲烷转移至气相后进行收集和提纯,或作为底物进行直接使用。尽管通过优化工艺参数能在一定程度上控制溶解甲烷浓度,但是许多研究者建议在 AnMBR 后端增加额外的回收装置,尤其是在低温条件和处理低浓度污水时,以最大程度减少能源损失^[52-54]。传统的溶解甲烷回收技术包括曝气、气提、膜技术等^[55]。曝气技术包括喷雾曝气器、盘式曝气器等,通过在溶液中引入载气气泡从而创造传质区,具有操作简便和减少硫化物产生等优点,但也存在难以扩展和控制、回收效率低等不足之处^[53]。气提回收原理与曝气类似,柱中的填料提供了更大的传质面积,但是仍存在液泛和发泡的问题^[55]。膜回收技术则使用具有更大单位体积通量的膜接触器(membrane contractors, MC)如脱气膜、液-液膜接触器来收集甲烷,易于操作和扩展^[56]。此外,由于 AnMBR 出水中的悬浮颗粒浓度较低,不容易造成膜接触器膜污染、膜堵塞等问题,因此使用膜接触器回收 AnMBR 出水中的溶解甲烷是目前的研究热点。除此以外,学者们还积极探索以出水中的溶解甲烷为电子供体的生物处理方式,例如反硝化厌氧甲烷氧化(denitrifying anaerobic methane oxidation, DAMO)技术和微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)技术,以实现更高的资源回收和能源利用效能,尽管这些相关研究还处于起步阶段。

3.1 膜接触器技术回收溶解甲烷研究进展

3.1.1 膜接触器技术回收溶解甲烷原理

脱气膜是一种通过两相接触实现传质分离的膜系统,工作原理是将待处理的含溶解甲烷废水放置

在膜的一侧,另一侧设置吹扫气体或真空环境,膜两侧的溶解度差异是甲烷传质的驱动力,通过增强溶解甲烷从液相到气相的传质来达到回收的目的^[57]。在微观视角下,甲烷首先从液体中扩散到边界层液膜,然后通过膜孔隙(微孔膜)或膜结构(致密膜)渗透至气相边界层,并最终进入气相中。根据双膜理论,该过程需要克服液膜、气膜和膜层阻力等三重传质阻力。由于甲烷是难溶气体,液膜阻力是传质阻力的主要来源(占 80%—90%),而气膜阻力可以忽略不计^[58]。

在膜结构方面,中空纤维膜接触器因其接触面积大、传质效率高等优点得到了广泛应用(图 3)^[57],且在溶解甲烷回收时逆流式运行比共流和交叉流的传质效率更高。操作模式主要采用管程流动,即出水进入管程,吹扫气体进入壳程,溶解甲烷穿过膜丝扩散至壳程中。相比于壳程流动,管程流动流速更高,传质效果更好,也适合处理含固率低的 AnMBR 出水^[59]。在膜材料方面,回收溶解甲烷主要使用致密膜、微孔膜和复合膜^[56],包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)制作的致密膜,聚丙烯和聚四氟乙烯制作的微孔膜,以及聚乙烯、聚氨酯和聚偏氟乙烯制作的复合膜 3 种类型。致密膜具有更好的选择性,能承受真空环境,但需要付出更大的跨膜阻力,从而降低了甲烷渗透量。微孔膜渗透性更好,但长期使用可能存在膜润湿等问题。复合膜由致密层和不同材料制成的微孔层组成,既能保持与致密膜相同的选择性,还能有效降低传质阻力。Sethunga 等^[60]提出了一种新型中空纤维膜,其具有优异的耐润湿和防污性能。该膜采用高微孔的中空纤维支架作为基材,并在表面涂覆了致密的 PDMS 层和亲 PDMS 短链共聚物,以协同实现防污和耐湿功能,其在 7 d 的连续运行中仅出现了 10% 左右的性能损失。此外,许多研究者也在此基础上进行膜的改性和修饰,以进一步提高其防污和耐润湿性能^[61-62]。

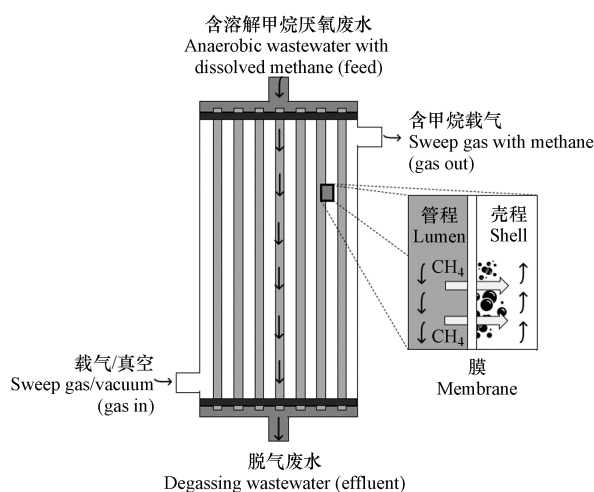


图 3 中空纤维膜接触器回收厌氧废水溶解甲烷示意图

Fig.3 Schematic diagram of recovering dissolved methane from anaerobic effluent through hollow fiber membrane contractors

3.1.2 膜接触器技术回收溶解甲烷效能

表 2 总结了脱气膜回收 AnMBR 出水溶解甲烷的研究现状,回收效果达 85%—96%。同时,在提升溶解甲烷回收效能方法上,研究者们提出了膜修饰、升高温度、改变流速等方法。其中,液体流速的提高对提升溶解甲烷的影响存有争议。部分研究提出,流速的提高缩短了两相之间的接触时间,降低了甲烷渗透的通量,应该降低流速提升溶解甲烷回收效能^[63];而另外一些研究提出,流速降低可能导致膜处于停滞状态,从而极大地增加了扩膜阻力,抑制溶解甲烷回收^[58]。

气相侧可以使用吹扫气体或真空进行操作。使用吹扫气体时,吹扫气体的流速对甲烷回收和通量几乎没有影响,可能是由于甲烷在气相中的分压较低,导致气膜阻力很低^[66]。使用真空取代吹扫气体可获得纯度更高的甲烷,且甲烷通量更高,但是真空会产生较高的能耗,长期运行下还会引发膜润湿和浓差极化问题^[53]。

液-液膜接触器是一种新兴的膜回收技术,该技术使用平板膜作为两相的分隔,膜一侧使用非极性或非挥发性的有机溶剂(甲烷极易溶解)代替传统膜接触器使用的吹扫气体,有机溶剂与废水之间的巨大溶解度差异驱使甲烷从厌氧出水向膜的另一侧扩散,并且该技术可以排除水蒸气的影响,从而避免

长期运行下出现膜润湿问题. Li 和 Dutta 等^[67-69] 使用十二烷作为回收溶剂(亨利系数比水高出 1 个数量级), 在 15—35 °C 条件下均获得了 90% 以上的溶解甲烷回收效能. 这种液-液膜接触器不仅能取得更好的处理效果, 且有效解决了膜污染和膜润湿等问题, 值得进一步推广应用.

表 2 膜接触器回收 AnMBR 出水中溶解甲烷的效能

Table 2 Efficiency of recovering dissolved methane from AnMBR effluent by membrane contractor

废水来源 Source of wastewater	膜结构 Membrane structure	温度/°C Temperature	运行模式 Operation mode		回收效率/% Recovery rate	提升甲烷回收 Methods to enhance methane recovery	参考文献 Reference
合成废水	改性PDMS致密膜	25	壳程	NA	89—96	膜修饰	[64]
合成废水	PP微孔膜	25	管程	吹扫气体	95.7	增加液体和气体流速	[54]
真实废水	PDMS致密膜	30	壳程	真空	85	升高温度;降低 $Q_L:A$	[52]
真实废水	PDMS致密膜	18	壳程	真空	80	提高真空压力 降低液体流速	[53]
真实废水	复合膜	NA	管程	吹扫气体	NA	复合膜	[65]
真实废水	改性PVDF微孔膜	23.5	管程	吹扫气体	39.97	降低液体流速	[63]
合成废水	PP微孔膜	25	管程	吹扫气体	98.9	降低液体流速	[57]

注: 合成废水: 指配制的饱和甲烷溶液; 真实废水: 指真实AnMBR出水; $Q_L:A$ 指液流量/膜面积比.

Note: Synthetic wastewater: refers to the prepared saturated methane solution; Real wastewater: refers to real AnMBR effluent; $Q_L:A$ refers to the fluid flow/membrane area ratio.

3.1.3 膜接触器技术回收溶解甲烷挑战

与其他膜回收技术类似, 在长期使用膜接触器回收溶解甲烷后, 将面临膜污染、膜润湿等问题, 从而导致甲烷回收率下降. 为了维持稳定的甲烷回收效果, 需要定期开展膜清洁工作, 去除膜表面的污染, 延长膜的使用寿命. 膜污染是影响膜回收溶解甲烷效能的主要因素之一. 尽管回收甲烷的脱气膜不是压力驱动型, 但是它们对污染物也十分敏感. 厌氧出水中的污染物包括有机物、细菌和无机离子等, 有机物(蛋白质类)通过范德华力和静电作用附着在膜的表面形成滤饼层, 而无机离子(如硅酸盐、碳酸钙)在膜表面形成沉淀, 这些都成为了甲烷传质需要克服的额外阻力. Rongwong 等^[63] 发现 AnMBR 出水中较低浓度的悬浮颗粒减缓了膜污染过程, 但经过 37 h 处理后膜接触器处理效能仍然降低了 60%, 且随时间增加滤饼层厚度也随之增加($R^2=0.92$). 深入研究表明, 膜表面附着的滤饼层, 主要成分是以微生物胞外聚合物为代表的蛋白类物质, 而无机离子和细菌所造成的膜污染较低. 为了防止膜污染, 需要定期对膜进行清洁, Henares 等^[58-59] 建议每天使用去离子水反冲洗 30 min 进行日常清洁, 而当膜污染已经严重影响去除效率时, 需要使用化学清洗(NaOH 控制无机污染, 柠檬酸控制有机污染).

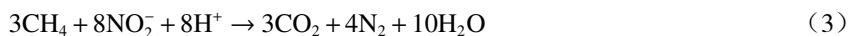
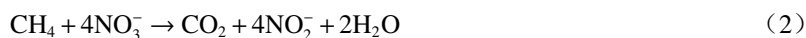
对于微孔膜而言, 溶解甲烷回收还可能受到膜润湿的限制. 膜润湿是指液体取代膜表面的气体而与膜接触的过程, 回收甲烷使用的疏水膜一旦被润湿, 就难以阻止液体通过膜孔道进入另一侧, 从而失去了分离功能. Mosadegh-Sedghi 等^[70] 提出, 含有有机物的溶液(如厌氧废水)具有较低的表面张力, 更容易诱导微孔膜润湿. Henares 等^[58] 提出, 真空模式比吹扫气体更容易导致膜润湿问题, 膜润湿后整体传质阻力增大, 当孔隙润湿度为 25% 及真空压力为 14 kPa 时, 润湿后的膜的理论传质系数下降了 4 个数量级.

膜接触器技术是目前回收 AnMBR 出水中溶解甲烷的主流技术, 在不同规模实验中均取得良好的回收效果. 然而, 目前膜污染和膜润湿等问题成为关键限制因素, 未来可以从膜材料改性、控制废水流速等方面进行探索, 从而提升溶解甲烷的回收效率.

3.2 反硝化厌氧甲烷氧化技术回收溶解甲烷研究进展

3.2.1 DAMO 技术回收溶解甲烷原理

反硝化厌氧甲烷氧化菌的发现为同步去除溶解甲烷和原位脱氮提供了全新的思路^[71]. 目前研究表明, DAMO 古菌 *Candidatus Methanoperedens nitroreducens* 可利用溶解甲烷作为电子供体将硝酸盐转化为亚硝酸盐(式 2), 而 DAMO 细菌 *Candidatus Methyloirabilis oxyfera* 则可利用溶解甲烷作为电子供体将亚硝酸盐还原为氮气(式 3)^[72].



进一步的研究表明,功能微生物的关键酶及基因在 DAMO 过程中发挥着重要的作用^[12]. DAMO 古菌 *M. nitroreducens* 被证明含有完整的逆产甲烷和硝酸盐还原酶的关键基因,可利用硝酸盐作为最终电子受体激活甲基辅酶 M 还原酶(Mcr)的逆反应^[73],实现式(2)的反应. DAMO 细菌 *M. oxyfera* 能通过内生氧机制,在甲烷单加酶及氧气作用下将甲烷转化为甲醇,之后甲醇在甲醇脱氢酶作用下进一步生成甲醛,一部分甲醛在甲醛脱氢酶和甲酸脱氢酶的作用下转化为 CO_2 和 H_2O ,并产生还原性辅酶 NADH.同时,基因分析结果进一步表明 *M. oxyfera* 具有硝酸盐还原酶编码基因 *narGHJI* 和 *napAB*、亚硝酸盐还原酶编码基因 *nirSJFD/GH/L*、氧化氮还原酶编码基因 *norZ* 等关键编码基因^[72],其共同完成了 DAMO 细菌代谢过程.

然而,DAMO 微生物的生长速率较慢,阻碍了 DAMO 技术的实际应用.研究者将 DAMO 技术结合厌氧氨氧化(Anammox)发现,该耦合技术不仅减少了 DAMO 微生物的倍增时间,还能促进 DAMO 古菌的活性^[74].Liu 等^[75]将 DAMO 微生物嵌入 Anammox 颗粒污泥表面,在短短 6 个月内形成两者结合的微生物颗粒,且 Anammox 细菌在表层占据主导地位,DAMO 古菌逐渐从表面转移到内层中并占据主导地位.DAMO 技术和 Anammox 技术的耦合能实现氮的完全脱除.表层的 Anammox 细菌将亚硝酸盐和铵转化为氮气(式 4)^[76],产生的硝酸盐副产物则通过内层的 DAMO 古菌重新转化为亚硝酸盐(式 2)供 Anammox 细菌和 DAMO 细菌使用(图 4).这种协同作用关系有望实现使用一种颗粒污泥同时去除甲烷和脱氮,但在现实应用中,若污水中 NH_4^+ 浓度较高,由于 Anammox 菌对亚硝酸盐的亲合力高于 DAMO 细菌,此时 DAMO 细菌竞争力不足,将导致脱氮效果下降;若污水中亚硝酸盐含量太高,则会抑制 DAMO 古菌的富集.因此,DAMO 技术和 Anammox 技术的耦合所导致的微生物间的相互竞争是亟待解决的难题.

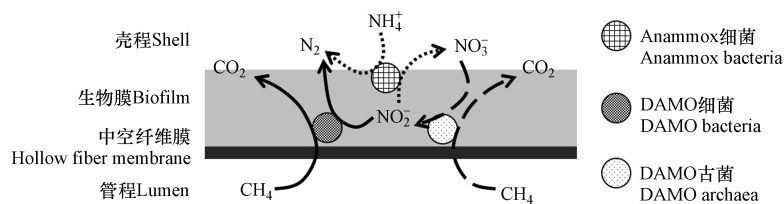


图 4 DAMO 耦合 Anammox 微生物协同脱氮和去除溶解甲烷示意图

Fig.4 Schematic diagram of collaboratively removing nitrogen and dissolved methane through combining DAMO and Anammox microorganisms

3.2.2 DAMO 技术去除溶解甲烷效能

目前,常见的应用 DAMO 技术(或 DAMO 技术耦合 Anammox 技术)实现去除溶解甲烷及脱氮的生物反应器包括絮凝污泥反应器、生物膜反应器和颗粒污泥反应器 3 种(表 3).絮凝污泥反应器,如序批式反应器(sequencing batch reactor, SBR),具有操作简单、易于控制的优点,在研究早期得到广泛应用.然而微生物悬浮生长的模式容易导致 DAMO 微生物流失,Kampman 等^[77]观察到由于生物质冲刷导致氮去除率急剧下降了 50% 以上,因此建议更换具有更好生物质保留能力的反应器.膜生物膜反应器(membrane biofilm reactor, MBfR)是一种新兴的生物膜反应器,具有较好的生物质保留能力,通过在中空纤维膜外表面接种微生物后,微生物附着生长并逐渐形成含 DAMO 和 Anammox 微生物的生物膜^[78],在实际应用时,壳程通入含溶解甲烷及含氮废水,较大的膜接触面积使得 DAMO 和 Anammox 微生物能发挥良好的污染物去除效果.Lee 等^[79]使用 MBfR 进行脱氮处理,当 HRT 缩短至 4 h 时,废水中的溶解甲烷浓度从 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $3.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并取得 80% 的脱氮效率.然而,MBfR 技术也存在一定的缺陷.Fan 等^[80]提出 MBfR 为了实现较大的膜接触面积,极大地增加了投入成本,且生物膜形成速度往往需要一年以上的时间.而一旦生物膜从膜表面脱落就会失去 95% 的脱氮效能,这是限制 MBfR 大规模应用的关键挑战.为了弥补 MBfR 的缺陷,该团队开发了颗粒污泥膜反应器(membrane granular

sludge reactor, MGSR). 颗粒污泥是由细胞之间的吸引力形成的微生物聚集体, 具有紧密的结构和良好的沉降速度, 这使得该反应器具有较好的生物质保留和抗冲击负荷能力^[81]. 实验表明, 在相似的操作条件下, 颗粒污泥膜反应器(>95%)对溶解甲烷的去除效率高于生物膜反应器(>85%)^[82]. 不过, 该技术也存在一定的不足. 由于污染物在颗粒表面的扩散深度有限, 当颗粒太大时内层微生物难以获取含氮物质而无法进一步提升脱氮效能. 因此, 建议控制颗粒污泥的直径处于合适的大小, 从而保证稳定的脱氮处理效能. 由此可见, 3 种生物反应器的技术核心均为提升 DAMO 生物质保留能力, 在此基础上才能更好地提升溶解甲烷和氮类污染物的去除效能.

表 3 不同 DAMO 生物反应器去除溶解甲烷和氮类污染物效能

Table 3 Efficiency of removing dissolved methane and nitrogen pollutants via different DAMO bioreactors

生物反应器类型 Type of bioreactor	规模/L Scale	接种微生物 Inoculation	废水类型 Type of wastewater	溶解甲烷去除效果 Dissolved methane removal effect	含氮物质去除效果 Removal effect of nitrogenous substances	参考文献 Reference
SBR	2	DAMO	合成废水	NA	7.7 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹ 硝酸盐	[83]
SBR	2	DAMO	真实废水	0.31 mgCOD·L ⁻¹ ·d ⁻¹	NA NA	[84]
SBR	5.3—6.7	DAMO	真实废水	NA	37.8 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹ 亚硝酸盐	[77]
MBfR	2.3	DAMO+Anammox	合成废水	85%	99% 总氮	[85]
MBfR	1.15	DAMO+Anammox	合成废水	124 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹	250 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹ 总氮	[78]
MBfR	1000	DAMO+Anammox	合成废水	93.4%	95.9% 总氮	[38]
MBfR	1000	DAMO+Anammox	合成废水	98.6%	92.8% 总氮	[86]
MGSr	0.8	DAMO+Anammox	合成废水	975 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹	16530 mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹ 总氮	[87]
MGSr	0.3	DAMO+Anammox	合成废水	30%	98% 总氮	[80]

3.2.3 DAMO 技术回收溶解甲烷挑战

尽管 DAMO 技术在实验室规模研究中取得了一定进展^[88], 但是目前还无法应用于完整的污水处理流程中. 研究多使用饱和甲烷合成废水, 以避免甲烷溶解度低从而导致溶解甲烷浓度不足的问题. 为了尝试将 DAMO 应用于实际厌氧废水的溶解甲烷回收, 2012 年 Kampman 等^[77]将 DAMO 反应器集成在 UASB 消化系统中, 研究表明, UASB 出水中的溶解甲烷可以满足污水脱氮需求, 且不需要额外投加碳源. 鉴于当前 AnMBR 技术的广阔应用前景, 不少研究也将目光集中于耦合 AnMBR 技术与 DAMO 技术. Liu 等^[85]以 AnMBR 模拟废水为对象, 耦合 Anammox 和 DAMO 技术去除了废水中 85% 的溶解甲烷和 99% 以上的氮. 该研究提出可将 AnMBR 的厌氧出水分为两个子流, 一部分转移至硝化反应器中产生电子受体(亚硝酸盐/硝酸盐), 而另一部分则直接作为电子供体(溶解甲烷和 NH₄⁺-N)使用. Fan 等^[80]也提出了相似的集成系统, 在 AnMBR 废水回收溶解甲烷后, 剩余的溶解甲烷耦合 MGSr 实现高水平的氮脱除. 由此可见, DAMO 技术具有从 AnMBR 废水中同步去除溶解甲烷及脱氮的潜力, 但应用于实际废水处理时需要先进行有机物降解和硝化处理, 将有机物和部分铵转化为溶解甲烷和亚硝酸盐^[80], 同时, 反应器内溶解甲烷与含氮物质的比例对废水处理效果有着重要的影响^[78]. 除此以外, 实际应用还面临如下的问题; 如何避免 DAMO 微生物流失、如何提高反硝化容积负荷、废水中微量溶解氧是否对反应过程产生影响等, 这些问题的解决需要开展更多的研究.

3.3 微生物燃料电池技术回收溶解甲烷研究进展

3.3.1 MFC 技术回收溶解甲烷原理

微生物燃料电池是一种高效的生物电化学系统, 其原理是利用产电菌作为催化剂来氧化分解生物质, 并将代谢过程产生的电子向外传递输出电能, 从而获得较高的能量转化效率. 从微观角度上, 产电菌代谢氧化生物质并在阳极上沉积电子, 电子从阳极向阴极移动, 到达阴极后与阴极中的电子受体(如 O₂)结合发生还原反应, 这个过程中阳极的质子穿过质子交换膜移动到阴极以保持电荷平衡, 从而构成电子闭合回路. 根据电子传递方式的不同, MFC 可以分为直接电子传递和间接电子传递, 直接电子传递指产电菌直接将氧化生物质产生的电子转移到电极上, 而间接电子传递则需要电子载流子的协助完成电子转移过程. 电子载流子的加入能有效提升电子传递效率, 但也会额外增加成本.

甲烷作为一种高能量密度化合物,可以作为底物搭建 MFC 以实现溶解甲烷回收和同步发电. 在实际应用中,通常会接种多种混合菌构成微生物群落,随着运行条件的变化,产电菌不断获取能量,最终形成以产电菌为优势微生物的复杂微生物体系. McAnulty 等^[89]构建了一种新型的微生物体系,首先,通过改造 *Methanosarcina acetivorans* 工程菌使其能产生甲基辅酶 M 还原酶(Mcr),该酶可将捕获到的溶解甲烷转化为醋酸盐中间体,进而产生电子;其次,硫还原地杆菌(*G. Sulfurreducens*)可利用醋酸盐产生电子;最后,这些电子通过电子载流子转移至电极,实现溶解甲烷驱动的 MFC 发电(图 5). Yamasaki 等^[90]通过减少阴极的表面积和添加额外的电子载流子方式,进一步提升了上述溶解甲烷驱动的 MFC 产电的功率密度和电流密度. 总而言之,溶解甲烷驱动的 MFC 的发现为 AnMBR 出水中溶解甲烷的回收及利用提供了新思路.

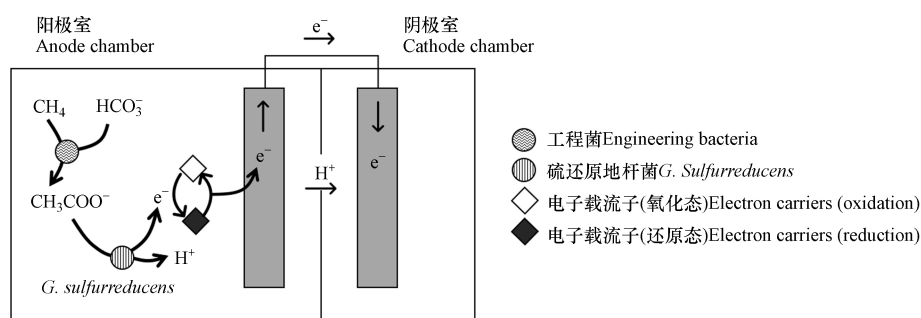


图 5 溶解甲烷驱动的两室 MFCs 示意图

Fig.5 Schematic diagram of dissolved methane-driven dual-chamber MFC

3.3.2 MFC 技术回收溶解甲烷效能

AnMBR 出水的溶解甲烷可以用于 MFC 产生电子. Chen 等^[91]构建的空气阴极单室 MFC 在 20 °C 条件下,溶解甲烷回收效率可达 85%,输出电压高达 0.55 V. 单室空气阴极 MFC 甲烷产电的机理与上述双室 MFC 相似,然而单室空气阴极 MFC 不需要使用昂贵的质子交换膜,且暴露在空气中的阴极可以源源不断地接收氧气,不需要额外的能源投入. Chen 等^[92]进一步探究了温度对溶解甲烷驱动的 MFC 产电的影响,尽管所有温度下溶解甲烷的回收效率都保持稳定,但当温度降至 10 °C 和 5 °C 时,系统的输出电压仅为 0.16 V 和 0.19 V. 该结果可能与阳极微生物群落的多样性有关. 因此,如何在低温条件下利用 MFC 处理含溶解甲烷废水仍具有一定的挑战性.

3.3.3 MFC 技术回收溶解甲烷挑战

MFC 可在低投入成本下直接将溶解甲烷转化为二次能源电能,具有广阔的应用前景. 然而,目前使用 MFC 回收转化溶解甲烷的研究尚处于起步阶段,作为基质的 AnMBR 出水中溶解甲烷浓度相对较低,低温条件下产电效能下降,因此未来需要对 MFC 的微生物种群和代谢过程开展更为深入的研究,开发出能实现稳定高效产电的甲烷驱动 MFC.

4 厌氧膜生物反应器溶解甲烷回收碳足迹评估(Carbon footprint assessment for dissolved methane recovery in anaerobic membrane bioreactors)

为了系统评估 AnMBR 处理污水全过程的能源使用情况,相关理论计算如全生命周期评估(life cycle assessment, LCA)^[93]常被用于核算处理过程中的碳足迹. Smith 等^[94]使用 LCA 比较了 AnMBR 与传统厌氧消化工艺的沼气产出情况,在处理低浓度水时 AnMBR 回收溶解甲烷所产生的能量多 49%,而面对高浓度污水时 AnMBR 仍提升了 15%. Pretel 等^[47]提出 AnMBR 可以实现净能源生产,大大降低处理成本(每立方米节省 0.023 欧元). 此外还有研究探讨了 AnMBR 从市政污水中回收能源的潜力, AnMBR 的理论净能量为 0.174 kWh·m⁻³,实际应用中的净能量为 -0.014 kWh·m⁻³^[95]. 尽管 AnMBR 目前还无法实现净能源生产,但其经济投入已经远低于传统活性污泥工艺,对低碳背景下降碳减污和能源回收具有重要的环境和经济意义^[96].

AnMBR 耦合回收装置的全流程碳排放图谱可以使用碳足迹进行评估(图 6). 以膜接触器回收技术为例,在最佳运行条件下,处理废水的温室气体排放量为 0.113 CO_{2e}·m⁻³^[53],每年能减少排放

400—500 吨 CO_2e ^[59]. Cookney 等^[97] 测定了膜接触器回收溶解甲烷前后净碳足迹的变化, 在没有进行甲烷回收时, 约 45% 的甲烷随出水流失, 导致净碳足迹为 $-0.47 \text{ kg CO}_2\text{e} \cdot \text{m}^{-3}$, 而使用 PDMS 膜接触器可实现 72% 的溶解甲烷回收效率, 净碳足迹为 $+0.01 \text{ kg CO}_2\text{e} \cdot \text{m}^{-3}$. 此外, 还有研究提出 88% 的溶解甲烷回收即可抵消剩余 12% 甲烷排放造成的温室效应, 并实现碳中和目标^[98]. Rongwong 等^[99] 对中空纤维膜接触器回收溶解甲烷进行了能源分析和优化, 回收的甲烷可以与沼气合并发电, 所产生的电能可抵消回收过程用于真空泵和液体泵的能量消耗, 净电力生产量为 $0.049 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$. 在目前的全流程碳足迹评估中, 回收的溶解甲烷的碳足迹可部分/完全抵消 AnMBR 处理过程的能量消耗和剩余甲烷造成的温室效应, 甚至取得碳中和及负碳的目标. 然而在实际应用中, 可能还涉及经济可行性 (如膜材料设置面积大小、膜使用寿命、回收效率等), 以及增加预处理、沼气提质处理时产生的额外经济成本和能源投入等因素的影响^[57]. 未来还应该将这些因素纳入碳足迹核算中, 以充分评估 AnMBR 在溶解甲烷回收中的应用前景.

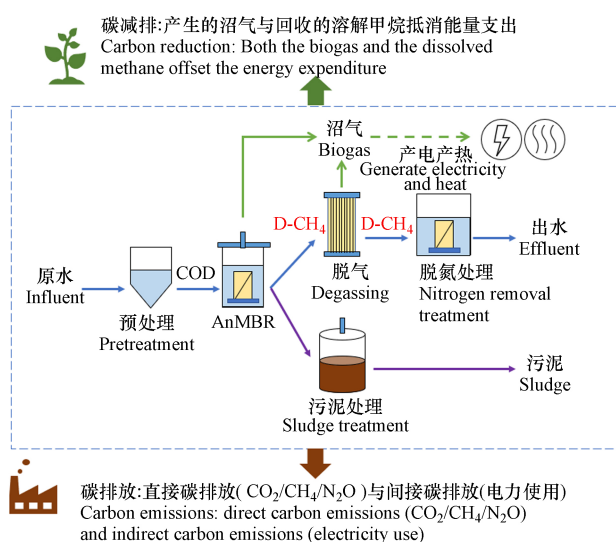


图 6 AnMBR 处理污水全流程碳足迹分析示意图

Fig.6 Schematic diagram of whole process carbon footprint analysis in AnMBR wastewater treatment

5 总结与展望(Conclusions and prospects)

在当前“双碳”背景下, AnMBR 由于能耗较低、甲烷产量高等优势, 在污水处理行业得到了广泛的推广. 受温度、压力等操作因素的影响, 出水中的溶解甲烷流失造成了能源损失和温室气体排放, 不利于污水厂“碳中和”建设和能量回收. 本文介绍了 AnMBR 出水中溶解甲烷生成现状及产生机理, 探究了 AnMBR 出水中溶解甲烷浓度的主要影响因素, 重点分析并论述了 3 种溶解甲烷回收技术——膜回收技术、DAMO 技术及 MFC 技术的原理、应用现状及局限性, 最后评估了 AnMBR 出水中溶解甲烷回收的全流程碳足迹. 建议未来可从以下 4 个方面开展研究工作.

(1) 定量阐述 AnMBR 出水中溶解甲烷的形成和传质机制. 准确定量出水中溶解甲烷浓度, 分析溶解甲烷过饱和现象产生的原因, 深入分析甲烷在气液两相中的传质过程.

(2) 探究工艺参数对 AnMBR 溶解甲烷浓度的影响. AnMBR 处理污水中的工艺参数众多, 如温度、SRT、HRT、OLR 等, 应更多开展工艺参数对溶解甲烷产生和传质过程的影响研究. 未来可以利用机器学习、模型计算等方法提供参考和数据支持, 优化反应过程以获得最佳生产效能.

(3) 深入开发 AnMBR 出水溶解甲烷回收技术, 多途径协同资源回收利用. 膜回收技术因其回收效率高、能耗低等优点成为主流回收方法, 但长期运行还需克服膜污染、膜润湿等挑战, 未来可以从膜材料改性、优化膜清洗方式、改变气相类型等方面提升回收效率. DAMO 技术可利用溶解甲烷作为碳源实现原位脱氮, 不需要额外投加碳源, 但目前脱氮稳定性难以保证, 还未能将 DAMO 技术引入实际污水处理工艺, 未来应着眼于提升 DAMO 技术的反硝化容积负荷、等方式推进 DAMO 技术回收溶解甲烷. MFC 技术可利用溶解甲烷作为底物, 在微生物作用下转化成电能, 但目前研究还处于起步阶段, 未

来还需通过优化电极、电子传递机制来提升 MFC 性能. 此外, 未来还可以通过耦合多种工艺方式提升溶解甲烷回收效率, 使 AnMBR 技术得到进一步推广应用.

(4) 加强 AnMBR 处理污水和溶解甲烷回收全流程的碳排放管理. 以碳足迹为重要评价指标, 展开 AnMBR 处理污水全流程的碳排放管理, 削减反应过程能源投入和经济成本, 构建低碳节能的 AnMBR 污水处理体系.

参考文献 (References)

- [1] YOSHIDA H, MØNSTER J, SCHEUTZ C. Plant-integrated measurement of greenhouse gas emissions from a municipal wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2014, 61: 108-118.
- [2] 姜萌萌, 林敏, 郑晓宇, 等. 高温厌氧膜生物反应器处理餐厨废水的启动 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(12): 5318-5324.
JIANG M M, LIN M, ZHENG X Y, et al. Start-up operation of anaerobic membrane bioreactor treating food wastewater under thermophilic condition[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(12): 5318-5324 (in Chinese).
- [3] 王潇, 肖小兰, 许之扬, 等. AnMBR 对高浓度餐厨废水的处理效能 [J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3728-3738.
WANG X, XIAO X L, XU Z Y, et al. Performance of an anaerobic membrane bioreactor treating high concentration kitchen wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(11): 3728-3738 (in Chinese).
- [4] KONG Z, LI L, XUE Y, et al. Challenges and prospects for the anaerobic treatment of chemical-industrial organic wastewater: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 231: 913-927.
- [5] MUÑOZ SIERRA J D, OOSTERKAMP M J, WANG W, et al. Comparative performance of upflow anaerobic sludge blanket reactor and anaerobic membrane bioreactor treating phenolic wastewater: Overcoming high salinity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 480-490.
- [6] KONG Z, XUE Y, HAO T W, et al. Carbon-neutral treatment of N, N-dimethylformamide-containing industrial wastewater by anaerobic membrane bioreactor (AnMBR): Bio-energy recovery and CO₂ emission reduction[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 358: 127396.
- [7] 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 等. 厌氧膜生物反应器 (AnMBR) 膜污染过程及控制方法研究进展 [J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2851-2859.
NIU C X, PAN Y, LU X Q, et al. Research progress in membrane fouling process and control method of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(12): 2851-2859 (in Chinese).
- [8] 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 等. 厌氧膜生物反应器污泥处理与膜污染控制研究进展 [J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2154-2165.
DAI J J, NIU C X, PAN Y, et al. Overview of anaerobic membrane bioreactors for sludge treatment and membrane fouling control strategies[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(8): 2154-2165 (in Chinese).
- [9] YEO H, AN J, REID R, et al. Contribution of liquid/gas mass-transfer limitations to dissolved methane oversaturation in anaerobic treatment of dilute wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10366-10372.
- [10] BECKER A M, YU K, STADLER L B, et al. Co-management of domestic wastewater and food waste: A life cycle comparison of alternative food waste diversion strategies[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 223: 131-140.
- [11] CAKIR F Y, STENSTROM M K. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology[J]. *Water Research*, 2005, 39(17): 4197-4203.
- [12] 郝晓地, 孙思群, 李季, 等. 甲烷氧化耦合污水脱氮研究进展 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(3): 1-15.
HAO X D, SUN S B, LI J, et al. Research advances of methane oxidation coupled to nitrogen removal of wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(3): 1-15 (in Chinese).
- [13] MAAZ M, YASIN M, ASLAM M, et al. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Novel configurations, fouling control and energy considerations[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 358-372.
- [14] CHEN C, GUO W S, NGO H H, et al. Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors[J]. *Renewable Energy*, 2016, 98: 120-134.
- [15] PAN X F, ANGELIDAKI I, ALVARADO-MORALES M, et al. Methane production from formate, acetate and H₂/CO₂; focusing on kinetics and microbial characterization[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 796-806.
- [16] VELASCO P, JEGATHEESAN V, THANGAVADIVEL K, et al. A focused review on membrane contactors for the recovery of dissolved methane from anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) effluents[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130448.
- [17] SMITH A L, STADLER L B, LOVE N G, et al. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 122: 149-159.
- [18] LEI Z, YANG S M, LI Y Y, et al. Application of anaerobic membrane bioreactors to municipal wastewater treatment at ambient temperature: A review of achievements, challenges, and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 756-768.
- [19] MALEKI E, CATALAN L J, LIAO B Q. Effect of organic loading rate on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) for malting wastewater treatment and biogas production[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(6): 1636-1647.
- [20] ISSA L, EL KIK O, EL-FADEL M. AnMBR technology for landfill leachate treatment: A framework towards improved

- performance[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2022, 21(2): 517-538.
- [21] VINARDELL S, ASTALS S, PECES M, et al. Advances in anaerobic membrane bioreactor technology for municipal wastewater treatment: A 2020 updated review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 130: 109936.
- [22] GUO Q, YANG Z C, ZHANG B L, et al. Enhanced methane production during long-term UASB operation at high organic loads as enabled by the immobilized Fungi[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, 16(6): 71.
- [23] EVANS P J, PARAMESWARAN P, LIM K, et al. A comparative pilot-scale evaluation of gas-sparged and granular activated carbon-fluidized anaerobic membrane bioreactors for domestic wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 120949.
- [24] RONG C, WANG T J, LUO Z B, et al. Pilot plant demonstration of temperature impacts on the methanogenic performance and membrane fouling control of the anaerobic membrane bioreactor in treating real municipal wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127167.
- [25] SONG X Y, LUO W H, McDONALD J, et al. Effects of sulphur on the performance of an anaerobic membrane bioreactor: Biological stability, trace organic contaminant removal, and membrane fouling[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 171-177.
- [26] MUÑOZ SIERRA J D, LAFITA C, GABALDÓN C, et al. Trace metals supplementation in anaerobic membrane bioreactors treating highly saline phenolic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 106-114.
- [27] LIU Z H, YIN H, DANG Z, et al. Dissolved methane: A hurdle for anaerobic treatment of municipal wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 889-890.
- [28] WEI C H, HARB M, AMY G, et al. Sustainable organic loading rate and energy recovery potential of mesophilic anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 326-334.
- [29] DOLEJS P, OZCAN O, BAIR R, et al. Effect of psychrophilic temperature shocks on a gas-lift anaerobic membrane bioreactor (GI-AnMBR) treating synthetic domestic wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 16: 108-114.
- [30] FOGLIA A, AKYOL Ç, FRISON N, et al. Long-term operation of a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating high salinity low loaded municipal wastewater in real environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116279.
- [31] DU R D, HU Y S, NITTA S, et al. Material mass balance and elemental flow analysis in a submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment towards low-carbon operation and resource recovery[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 852: 158586.
- [32] JI J Y, DU R D, NI J L, et al. Submerged anaerobic membrane bioreactor applied for mainstream municipal wastewater treatment at a low temperature: Sludge yield, energy balance and membrane filtration behaviors[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 355: 131831.
- [33] LIM K, EVANS P J, PARAMESWARAN P. Long-term performance of a pilot-scale gas-sparged anaerobic membrane bioreactor under ambient temperatures for holistic wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7347-7354.
- [34] KONG Z, WU J, RONG C, et al. Sludge yield and degradation of suspended solids by a large pilot-scale anaerobic membrane bioreactor for the treatment of real municipal wastewater at 25 °C[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143526.
- [35] ROBLES Á, JIMÉNEZ-BENÍTEZ A, GIMÉNEZ J B, et al. A semi-industrial scale AnMBR for municipal wastewater treatment at ambient temperature: Performance of the biological process[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118249.
- [36] LU X Q, ZHENG C T, ZHEN G Y, et al. Roles of colloidal particles and soluble biopolymers in long-term performance and fouling behaviors of submerged anaerobic membrane bioreactor treating methanolic wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125816.
- [37] CIRIK K, GOCER S. Performance of anaerobic membrane bioreactor treating landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(2): 383-393.
- [38] CHEN X M, GUO J H, XIE G J, et al. A new approach to simultaneous ammonium and dissolved methane removal from anaerobic digestion liquor: A model-based investigation of feasibility[J]. *Water Research*, 2015, 85: 295-303.
- [39] MAGEN C, LAPHAM L L, POHLMAN J W, et al. A simple headspace equilibration method for measuring dissolved methane[J]. *Limnology and Oceanography:Methods*, 2014, 12(9): 637-650.
- [40] FERRARI F, BALCAZAR J L, RODRIGUEZ-RODA I, et al. Anaerobic membrane bioreactor for biogas production from concentrated sewage produced during sewer mining[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 670: 993-1000.
- [41] WU P H, NG K K, HONG P K A, et al. Treatment of low-strength wastewater at mesophilic and psychrophilic conditions using immobilized anaerobic biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 46-54.
- [42] MARTINEZ-SOSA D, HELMREICH B, NETTER T, et al. Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10377-10385.
- [43] PLEVRI A, MAMAIS D, NOUTSOPOULOS C. Anaerobic MBR technology for treating municipal wastewater at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 129961.
- [44] SMITH A L, SKERLOS S J, RASKIN L. Anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater at psychrophilic temperatures ranging from 15 °C to 3 °C[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2015, 1(1): 56-64.
- [45] SMITH A L, SKERLOS S J, RASKIN L. Membrane biofilm development improves COD removal in anaerobic membrane bioreactor wastewater treatment[J]. *Microbial Biotechnology*, 2015, 8(5): 883-894.
- [46] SECO A, MATEO O, ZAMORANO-LÁ³PEZ N, et al. Exploring the limits of anaerobic biodegradability of urban wastewater by AnMBR technology[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2018, 4(11): 1877-1887.

- [47] PRETEL R, MOÑINO P, ROBLES A, et al. Economic and environmental sustainability of an AnMBR treating urban wastewater and organic fraction of municipal solid waste[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 179: 83-92.
- [48] YEO H, LEE H S. The effect of solids retention time on dissolved methane concentration in anaerobic membrane bioreactors[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(13/14/15/16): 2105-2112.
- [49] YANG Y, ZANG Y, HU Y S, et al. Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs: Process characteristics and practical applicability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123186.
- [50] 鲁斌, 龚凯, 蒋红与, 等. AnMBR 用于餐厨垃圾和剩余污泥共发酵的性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(5): 2290-2298.
- [50] LU B, GONG K, JIANG H Y, et al. Performance of AnMBR for the co-digestion of food waste and waste activity sludge[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(5): 2290-2298 (in Chinese).
- [51] SHIN C, McCARTY P L, BAE J. Importance of dissolved methane management when anaerobically treating low-strength wastewaters[J]. *Current Organic Chemistry*, 2016, 20(26): 2810-2816.
- [52] SANCHIS-PERUCHO P, ROBLES Á, DURÁN F, et al. Widening the applicability of AnMBR for urban wastewater treatment through PDMS membranes for dissolved methane capture: Effect of temperature and hydrodynamics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112344.
- [53] SANCHIS-PERUCHO P, ROBLES Á, DURÁN F, et al. PDMS membranes for feasible recovery of dissolved methane from AnMBR effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 604: 118070.
- [54] SOHAIB Q, KALAKECH C, CHARMETTE C, et al. Hollow-fiber membrane contactor for biogas recovery from real anaerobic membrane bioreactor permeate[J]. *Membranes*, 2022, 12(2): 112.
- [55] VELASCO P, JEGATHEESAN V, OTHMAN M. Recovery of dissolved methane from anaerobic membrane bioreactor using degassing membrane contactors[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2018, 6: 151.
- [56] KALAKECH C, SOHAIB Q, LESAGE G, et al. Progress and challenges in recovering dissolved methane from anaerobic bioreactor permeate using membrane contactors: A comprehensive review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103218.
- [57] COOKNEY J, MCLEOD A, MATHIOUDAKIS V, et al. Dissolved methane recovery from anaerobic effluents using hollow fibre membrane contactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 502: 141-150.
- [58] HENARES M, FERRERO P, SAN-VALERO P, et al. Performance of a polypropylene membrane contactor for the recovery of dissolved methane from anaerobic effluents: Mass transfer evaluation, long-term operation and cleaning strategies[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 926-937.
- [59] HENARES M, IZQUIERDO M, MARZAL P, et al. Demethanization of aqueous anaerobic effluents using a polydimethylsiloxane membrane module: Mass transfer, fouling and energy analysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 10-19.
- [60] SETHUNGA G S M D P, KARAHAN H E, WANG R, et al. Wetting- and fouling-resistant hollow fiber membranes for dissolved methane recovery from anaerobic wastewater treatment effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 617: 118621.
- [61] XU Y L, GOH K, WANG R, et al. A review on polymer-based membranes for gas-liquid membrane contacting processes: Current challenges and future direction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 229: 115791.
- [62] WONGCHITPHIMON S, RONGWONG W, CHUAH C Y, et al. Polymer-fluorinated silica composite hollow fiber membranes for the recovery of biogas dissolved in anaerobic effluent[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 146-154.
- [63] RONGWONG W, GOH K, SETHUNGA G S M D P, et al. Fouling formation in membrane contactors for methane recovery from anaerobic effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 534-543.
- [64] CRONE B C, SORIAL G A, PRESSMAN J G, et al. Design and evaluation of degassed anaerobic membrane biofilm reactors for improved methane recovery[J]. *Bioresour Technol Reports*, 2020, 10: 100407.
- [65] SETHUNGA G S M D P, KARAHAN H E, WANG R, et al. PDMS-coated porous PVDF hollow fiber membranes for efficient recovery of dissolved biomethane from anaerobic effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 333-342.
- [66] RONGWONG W, WONGCHITPHIMON S, GOH K, et al. Transport properties of CO₂ and CH₄ in hollow fiber membrane contactor for the recovery of biogas from anaerobic membrane bioreactor effluent[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 62-72.
- [67] LI X S, DUTTA A, DONG Q R, et al. Dissolved methane harvesting using omniphobic membranes for anaerobically treated wastewaters[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(4): 228-234.
- [68] DUTTA A, LI X S, LEE J. Dissolved methane recovery from anaerobically treated wastewaters using solvent-based membrane contactor: An experimental and modelling study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118004.
- [69] LI X S, DUTTA A, SAHA S, et al. Recovery of dissolved methane from anaerobically treated food waste leachate using solvent-based membrane contactor[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115693.
- [70] MOSADEGH-SEDGHI S, RODRIGUE D, BRISSON J, et al. Wetting phenomenon in membrane contactors - Causes and prevention[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 332-353.
- [71] RAGHOEBARSING A A, POL A, van de PAS-SCHOONEN K T, et al. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification[J]. *Nature*, 2006, 440(7086): 918-921.
- [72] 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.
- [73] SHIMA S, KRUEGER M, WEINERT T, et al. Structure of a methyl-coenzyme M reductase from Black Sea mats that oxidize methane anaerobically[J]. *Nature*, 2012, 481(7379): 98-101.
- [74] DING Z W, DING J, FU L, et al. Simultaneous enrichment of denitrifying methanotrophs and anammox bacteria[J]. *Applied*

- [Microbiology and Biotechnology](#), 2014, 98(24): 10211-10221.
- [75] LIU C S, LIU T, ZHENG X Y, et al. Rapid formation of granules coupling n-DAMO and anammox microorganisms to remove nitrogen[J]. [Water Research](#), 2021, 194: 116963.
- [76] CHEN X M, GUO J H, SHI Y, et al. Modeling of simultaneous anaerobic methane and ammonium oxidation in a membrane biofilm reactor[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2014, 48(16): 9540-9547.
- [77] KAMPMAN C, HENDRICKX T L G, LUESKEN F A, et al. Enrichment of denitrifying methanotrophic bacteria for application after direct low-temperature anaerobic sewage treatment[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2012, 227/228: 164-171.
- [78] SHI Y, HU S H, LOU J Q, et al. Nitrogen removal from wastewater by coupling anammox and methane-dependent denitrification in a membrane biofilm reactor[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2013, 47(20): 11577-11583.
- [79] LEE J, ALRASHED W, ENGEL K, et al. Methane-based denitrification kinetics and syntrophy in a membrane biofilm reactor at low methane pressure[J]. [The Science of the Total Environment](#), 2019, 695: 133818.
- [80] FAN S Q, XIE G J, LU Y, et al. Mainstream nitrogen and dissolved methane removal through coupling n-DAMO with anammox in granular sludge at low temperature[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2021, 55(24): 16586-16596.
- [81] FAN S Q, XIE G J, LU Y, et al. Development of granular sludge coupling n-DAMO and Anammox in membrane granular sludge reactor for high rate nitrogen removal[J]. [Environmental Research](#), 2020, 186: 109579.
- [82] CHEN X Y, CHEN X M, ZENG R J, et al. Instrumental role of bioreactors in nitrate/nitrite-dependent anaerobic methane oxidation-based biotechnologies for wastewater treatment: A review[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 857: 159728.
- [83] LI W W, LU P L, ZHANG L L, et al. Long-term performance of denitrifying anaerobic methane oxidation under stepwise cooling and ambient temperature conditions[J]. [The Science of the Total Environment](#), 2020, 713: 136739.
- [84] GUPTA V, GOEL R. Managing dissolved methane gas in anaerobic effluents using microbial resource management-based strategies[J]. [Bioresource Technology](#), 2019, 289: 121601.
- [85] LIU T, LI J, KHAI LIM Z, et al. Simultaneous removal of dissolved methane and nitrogen from synthetic mainstream anaerobic effluent[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2020, 54(12): 7629-7638.
- [86] CHEN X M, LIU Y W, PENG L, et al. Model-based feasibility assessment of membrane biofilm reactor to achieve simultaneous ammonium, dissolved methane, and sulfide removal from anaerobic digestion liquor[J]. [Scientific Reports](#), 2016, 6: 25114.
- [87] FAN S Q, XIE G J, LU Y, et al. Granular sludge coupling nitrate/nitrite dependent anaerobic methane oxidation with anammox: From proof-of-concept to high rate nitrogen removal[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2020, 54(1): 297-305.
- [88] SILVA-TEIRA A, SÁNCHEZ A, BUNTNER D, et al. Removal of dissolved methane and nitrogen from anaerobically treated effluents at low temperature by MBR post-treatment[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2017, 326: 970-979.
- [89] McANULTY M J, G POOSARLA V, KIM K Y, et al. Electricity from methane by reversing methanogenesis[J]. [Nature Communications](#), 2017, 8: 15419.
- [90] YAMASAKI R, MAEDA T, WOOD T K. Electron carriers increase electricity production in methane microbial fuel cells that reverse methanogenesis[J]. [Biotechnology for Biofuels](#), 2018, 11: 211.
- [91] CHEN S M, SMITH A L. Methane-driven microbial fuel cells recover energy and mitigate dissolved methane emissions from anaerobic effluents[J]. [Environmental Science:Water Research & Technology](#), 2018, 4(1): 67-79.
- [92] CHEN S M, SMITH A L. Performance and microbial ecology of methane-driven microbial fuel cells at temperatures ranging from 25 to 5 °C[J]. [Water Research](#), 2019, 166: 115036.
- [93] HARCLERODE M, DOODY A, BROWER A, et al. Life cycle assessment and economic analysis of anaerobic membrane bioreactor whole-plant configurations for resource recovery from domestic wastewater[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2020, 269: 110720.
- [94] SMITH A L, STADLER L B, CAO L, et al. Navigating wastewater energy recovery strategies: A life cycle comparison of anaerobic membrane bioreactor and conventional treatment systems with anaerobic digestion[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2014, 48(10): 5972-5981.
- [95] KONG Z, LI L, WU J, et al. Evaluation of bio-energy recovery from the anaerobic treatment of municipal wastewater by a pilot-scale submerged anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) at ambient temperature[J]. [Bioresource Technology](#), 2021, 339: 125551.
- [96] ZHANG X Y, GU J, MENG S J, et al. Dissolved methane in anaerobic effluent: Emission or recovery?[J]. [Frontiers of Environmental Science & Engineering](#), 2022, 16(4): 54.
- [97] COOKNEY J, CARTMELL E, JEFFERSON B, et al. Recovery of methane from anaerobic process effluent using poly-di-methylsiloxane membrane contactors[J]. [Water Science and Technology](#), 2012, 65(4): 604-610.
- [98] McLEOD A, JEFFERSON B, McADAM E J. Toward gas-phase controlled mass transfer in micro-porous membrane contactors for recovery and concentration of dissolved methane in the gas phase[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2016, 510: 466-471.
- [99] RONGWONG W, GOH K, BAE T H. Energy analysis and optimization of hollow fiber membrane contactors for recovery of dissolved methane from anaerobic membrane bioreactor effluent[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2018, 554: 184-194.