

CO₂ 干式生物甲烷化试验研究

谢 昕^{1,2}, 王春辉², 于荣珍², 徐 恒², 周 昊², 孙志明², 王建兵^{2,*}

(1. 山东本源环境科技股份有限公司, 山东 济南 250100; 2. 中国矿业大学(北京)

化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 随着我国逐步成为最大能源消费国与碳排放国, CO₂ 的高效资源化利用成为实现“双碳”战略的重要手段。微生物催化还原 CO₂ 备受关注, 可低成本同步实现绿氢储存和 CO₂ 转化利用。本文主要围绕 CO₂ 干式生物甲烷化方法的建立, 从转化速率的关键影响因素和微生物群落结构两方面开展实验研究。研究表明, 在无氧干式反应器中, 以载碳海绵为填料, 温度设置为 35 °C, 最佳 H₂/CO₂ 进料比为 4 : 1, 最佳营养液浸泡周期为 6 d。通过高通量测序技术对浸泡周期结束的微生物进行测序分析, 发现在干式反应器中, 厌氧耗氢产甲烷菌是主导, 属水平上以 *Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 为主, 细菌群落中 *Acetobacterium* 和 *Mesotoga* 丰富度占比较高。本文对 CO₂ 干式生物甲烷化方法的转化速率的关键影响因素和微生物群落结构进行研究, 为微生物产甲烷提供了理论基础和技术支撑。

关键词: 二氧化碳; 氢气; 关键影响因素; 微生物群落; 干式生物甲烷化

中图分类号: X511

文献标识码: A

Experimental study on CO₂ dry biomethanation

XIE Xin^{1,2}, WANG Chunhui², YU Rongzhen², XU Heng²,
ZHOU Hao², SUN Zhiming², WANG Jianbing^{2,*}

(1. Shandong Benyuan Environmental Technology Co., Ltd., Jinan 250100, China; 2. School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: As China has gradually become the largest energy consumer and carbon emitter, the efficient utilization of CO₂ has become an important means in realizing the "dual carbon" strategy. Microbial catalytic reduction of CO₂ offers a low-cost solution for simultaneous green hydrogen storage and CO₂ conversion and utilization. This paper focuses on the development of CO₂ dry biomethanization process, and conducts experiments to identify the key factors affecting the conversion rate and microbial community structure. The results showed that maintaining a temperature of 35 °C, employing an optimal H₂/CO₂ feed ratio of 4 : 1, and implementing a 6-day soaking period for the nutrient solution in an anaerobic dry reactor filled with carbon sponge are critical for enhancing the conversion rate. Additionally, microbes at the end of the soaking cycle were sequenced and analyzed by high-throughput sequencing technology. The dry reactor exhibited dominance by anaerobic hydrogen-consuming methanogens, particularly at the genus level with *Metanobacterium* and *Metaosaeta* being prevalent. Moreover, the bacterial community displayed relatively high levels of *Aconobacterium* and *Mesotoga*. The investigation identified key factors influencing the conversion rate and microbial community structure, thereby enhancing the theoretical foundation and technical assistance for microbial methane production.

Keywords: Carbon dioxide; Hydrogen; Key influencing factors; Microbial community; Dry biomethanization

收稿日期: 2023-12-10

修回日期: 2024-01-31

DOI: 10.20078/j.eep.20240209

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978658)

作者简介: 谢 昕(1976—), 女, 四川简阳人, 高级工程师, 主要研究方向为高浓度有机废水治理等。E-mail: sdbyxiexin@126.com

通讯作者: 王建兵(1978—), 男, 湖北黄冈人, 教授, 主要研究方向为二氧化碳光电及生物转化技术等。E-mail: wangjb@cumtb.edu.cn

近年来,CO₂与可再生能源耦合的转化利用技术在国内外引起了广泛的研究。我国在“3060”双碳目标中提出,到 2060 年实现碳中和,其中能源转型是促进能源清洁低碳化、实现碳中和的主要路径^[1]。当前,利用氢能还原 CO₂产甲烷是较为成熟的技术,国内外的研究和实践均表明,以生物菌种作为催化剂,利用 H₂催化还原 CO₂制造甲烷、乙酸等燃料物质,具有成本较低、操作条件温和、对环境友好的优势^[2]。该技术不仅为 CO₂减排、减轻温室效应做出贡献,还可以将 CO₂转化成重要的高能量产物,具有重要的应用价值^[3-6]。

由于 H₂在水中的溶解度极低,限制了气液界面的传质,因此微生物还原 CO₂产甲烷反应器普遍存在单位容积生产效率低的问题^[7]。常用的生化反应器包括鼓泡塔反应器、搅拌槽反应器、固定床反应器和滴流床反应器。在鼓泡塔反应器中,将 CO₂气体注入反应器内,以鼓泡形式与微生物接触,由于这些气泡上升到表面的速度较快,传质效率偏低。搅拌槽反应器通过机械搅拌提高气相到液相传质效率,需要消耗大量电能。固定床反应器和滴流床反应器通过增加气液接触面积和体积气液比来提高反应器效率。反应器中溶解性较好的气体直接溶解在生物膜的水相中,溶解性差的 H₂直接被输送到微生物的水相中,进而提高了气液接触面积,强化了传质过程。与固定床相比,滴流床反应器中的微生物被固定在填充床表面,通过营养液体均匀喷洒,拥有更大的气液接触面积,不仅有效提升了装置生产率,还提高了甲烷转化率,使产品中甲烷浓度超过 98%。然而,反应器仍然存在难以保证生物膜均匀和完全覆盖等关键问题,这使得滴流床反应器的应用受到很大限制,仍需要进一步增强气液传质,提高装置效率和甲烷转化率^[8-9]。

本文提出了一种干式 CO₂生物甲烷化装置,通过高孔隙率、高比表面积微生物载体来提高气液传质效率,考察在 35 ℃ 的厌氧环境下,以 H₂/CO₂为基质,通过培养产甲烷菌为主要功能菌群的厌氧混菌培养体系,分析不同 H₂/CO₂比以及营养液浸泡周期对甲烷产率和微生物群落结构的影响,探明厌氧耗氢产甲烷菌生物群落特点及代谢最适条件,为生物产甲烷技术提供理论基础和技术支撑^[10-13]。

1.1 微生物培养及填料选择

本实验采用北京通州某垃圾处理厂沼液为接种污泥,污泥总固体(TS)浓度为 5 g/L。实验室自行配制营养液,所含物质为 NaCl(25 g/L),NH₄Cl(100 g/L),CaCl₂·2H₂O(10 g/L),MgCl₂·6H₂O(10 g/L),KH₂PO₄(110 g/L),Na₂SO₄(50 g/L),维生素 B₁(0.005 g/L),维生素 H(0.002 g/L)。

微生物培养阶段,采用 130 mL 厌氧瓶为反应器,在反应器中加入表观体积为 40 mL、总重量为 1.48 g 的载碳海绵颗粒作为填料。将接种污泥和营养液按 1 : 1 的比例混合,以厌氧方式接种污泥,用 H₂以 200 mL/min 的速率冲洗密封厌氧瓶 5 min,接着充入 22.5 mL CO₂,并将瓶内高压气体放气至常压状态。在 35 ℃控制室内,将反应器垂直放置在转速为 120 r/min 的振动筛上进行培养。随后将实验分为 A、B 2 个阶段,其中 A 阶段为湿式阶段,即在一定天数按照不同比例更换培养液,并充入混合气体;B 阶段为干式阶段,即倒出全部营养液,每天仅充入混合气体。具体培养设计参数见表 1。

表 1 微生物培养阶段设计参数
Table 1 Specific culture design parameters in microbial culture stage

阶段	天数/d	营养液置换比例/%	进气比例(H ₂ : CO ₂)
湿式	0~3	—	4 : 1
	3~6	50	4 : 1
	6~9	100	4 : 1
干式	9~11	—	4 : 1
	11~13	—	4 : 1
	13~16	—	4 : 1

1.2 CO₂干式生物甲烷化实验方法

(1) H₂/CO₂比例优化实验:实验设置 3 种 H₂/CO₂浓度比例,分别为 3 : 1、4 : 1、5 : 1,每种比例设 2 个平行组。按照比例充入气体并进行 0~10 h 速率实验。

(2) 浸泡周期参数优化实验:先以 30 d 为周期进行浸泡实验,实验之前先将附着微生物的填料于营养液内浸泡 30 min,沥干水分,以 4 : 1 为比例充入 H₂/CO₂气体,进行第 0 天 0~8 h 的速率实验。之后每天在固定的时间充入 H₂/CO₂气体,频率为每天 1 次,气体总量为 130 mL。在 0、2、4、6、10、20 和 30 d 进行 0~8 h 速率实验。

根据 30 d 浸泡实验结果,以及综合分析微生物还原性质变差的时间节点,再进行周期为 10 d 的浸泡实验。实验前用提前配置好的营养液浸泡微生物载体 30 min,充入混合气之后开始第 0 天速率实验,之后每天在固定的时间充入 H_2/CO_2 气体,频率为每天 1 次,气体总量为 130 mL。在 0、2、4、6 和 10 d 进行 0~8 h 速率实验。最后根据 10 d 浸泡实验结果,以及综合分析微生物还原性质变差的时间节点,再进行周期为 6 d 的浸泡实验。结束后以 6 d 为一个周期再连续运行 2 个周期观察效果。

1.3 测试分析方法

总固体浓度 (TS) 和挥发性固体浓度 (VS) 用标准比重法测定。液体样品在密闭的环境中利用有机高效液相色谱法进行分析。高效液相色谱仪配备紫外检测器,设置检测器波长为 210 nm,测定甲酸、乙酸、丙酸及乳酸含量。气体样品采用气相色谱分析仪 (Shimadzu GC-2014) 进行分析,测定 H_2 、 CO_2 和 CH_4 浓度。

提取干式反应器中微生物群落,采用宏基因

组 16S rRNA 测序方法对古菌群落以及细菌群落进行测序。

2 结果与讨论

2.1 H_2/CO_2 比例对合成 CH_4 的性能影响

图 1(a)~(c) 展示了不同 H_2/CO_2 比例下,各实验体系中气体组分 H_2 、 CO_2 、 CH_4 含量随运行时间的变化情况。由图可看出,在不同 H_2/CO_2 比例体系中,0~4 h 时 H_2 和 CO_2 均快速消耗,生成大量 CH_4 。4 h 后转化速率开始大幅降低,反应到达 8 h 时,3 种体系转化速率均趋近于 0,干式生物甲烷化反应停止。对比 3 种不同比例的反应体系,当 $H_2 : CO_2 = 3 : 1$ 时, CH_4 产量为 13.433 mL,由于 CO_2 所占比例较高,以至于 H_2 被消耗殆尽,无多余 H_2 与 CO_2 合成甲烷,导致 CO_2 气体剩余较多;当 $H_2 : CO_2 = 4 : 1$ 时, CH_4 产量为 13.330 mL,该比例 H_2 与 CO_2 含量最佳, H_2 与 CO_2 同时耗尽;当 $H_2 : CO_2 = 5 : 1$ 时, CH_4 产量为 10.967 mL,该体系 H_2 比例偏高, CO_2 被完全消耗后还有大量 H_2 剩余。

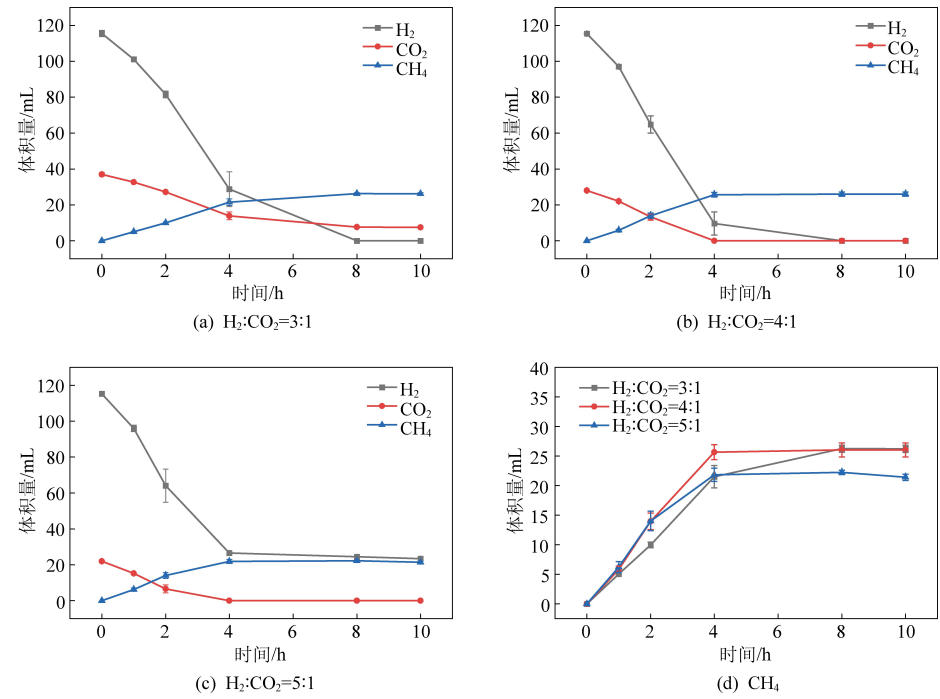


图 1 不同 H_2/CO_2 比例反应体系中各气体含量随时间变化情况

Fig. 1 Variation of various gas contents with time in reaction systems with different H_2 and CO_2 ratios

图 1(d) 展示了不同进气比例下, CH_4 含量随时间的变化情况。利用 Gompertz 方程对图中数据进行动力学拟合,相关拟合参数分析结果见表 2。在不同进气比例情况下, $H_2 : CO_2$ 为 3 : 1、4 : 1、5 : 1 时,最大产 CH_4 速率 R_m 分别为 0.294、0.433 和

0.386 $mL\ CH_4 \cdot h^{-1}$ 。当比例为 4 : 1 时, R_m 远高于另外 2 种比例。根据修正的 Gompertz 方程,通过 R_m 与各体系污泥的 VS 值可以计算得出相应的比产 CH_4 活性数值 SMA 。随着进气比例增大, $H_2 : CO_2$ 为 3 : 1、4 : 1、5 : 1 时, SMA 值分别为 1.715、

2.080、1.964 mL CH₄ · (g VS)⁻¹ · h⁻¹。根据分析结果可知,进气比例为 4 : 1 体系的 R_m以及 SMA 均高于另外 2 种体系。

表 2 不同进气比例条件下 Modified Gompertz model 拟合参数

Table 2 Modified Gompertz model fitting parameters under different intake proportions

进气比例(H ₂ : CO ₂)	P _m /mL CH ₄	R _m /(mL CH ₄ · h ⁻¹)	λ/h	SMA/(mL CH ₄ · (g VS) ⁻¹ · h ⁻¹)
3 : 1	1.175	0.294	0.435	1.715
4 : 1	1.179	0.433	0.736	2.080
5 : 1	0.977	0.386	0.314	1.964

注:P_m为最大产甲烷量;R_m为最大产甲烷速率;λ 为迟滞时间;SMA 为比产甲烷活性

2.2 浸泡周期对合成 CH₄的性能影响

图 2 和图 3 分别展示了第一、二周期不同天数 0~8 h 反应体系中各种气体含量变化情况。第

一阶段浸泡周期为 30 d,利用 Gompertz 方程计算得到不同浸泡周期条件下各体系内 R_m、P_m、λ 以及 SMA,结果见表 3。

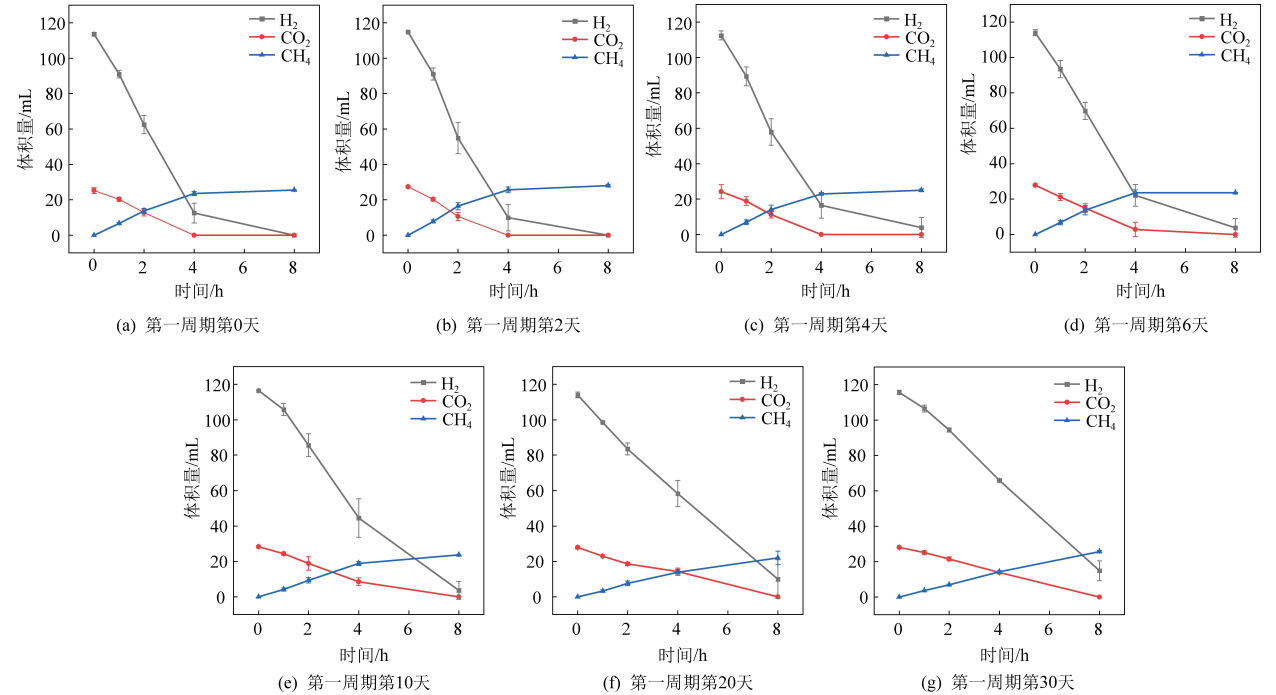


图 2 第一周期 H₂/CO₂/CH₄ 气体含量变化情况

Fig. 2 Variation of H₂/CO₂/CH₄ gas content in the first cycles

第 0、2、4、6、10、20、30 天的 R_m 分别为 0.377、0.436、0.377、0.394、0.269、0.180 和 0.186 mL CH₄ · h⁻¹。通过数据可知,前 4 d 由于微生物生长繁殖,生物量增加,R_m以及 SMA 数值逐日增加。第 6 天 R_m开始逐日降低,因此在周期后半阶段无法实现高效生物甲烷化。鉴于 30 d 浸泡周期较长,微生物生长效果较差,浸泡周期设置调整为 10 d。在此条件下,第 0、2、4、6、10 天的 R_m 分别为 0.214、0.270、0.401、0.193 和 0.117 mL CH₄ · h⁻¹,结果显示 1~4 d 微生物生长发育良好,R_m越来越高。以第 6 天为节点,转化效果开始变差,到第 10 天 R_m下降 0.076 mL CH₄ · h⁻¹。

图 4~6 分别展示了第三至五周期不同天数 0~8 h 反应体系中各种气体含量变化情况。鉴于 10 d 浸泡周期较长,且第 6 天起 CH₄转化效率开始大幅降低,将第三周期设置为 6 d。结果显示第 2 天与第 0 天相比 R_m提高了 15%左右,第 4 天和第 6 天的 R_m相比第 2 天略有下降,与第 0 天 R_m差距较小。因此 6 d 的浸泡周期完全能够使微生物获得足够的营养物质和水分,但是培养周期尚短,微生物转化效果不稳定,需要进一步的周期实验验证。第四周期设置为 6 d,以验证 6 d 周期的科学性。结果显示,第 0、2、4 天的 R_m变化较小,第 6 天相比第 0 天略有降低。这一结果说明,当浸泡

周期为6 d时,微生物可以获取适当的营养和水分,保证正常的生存活动。由于周期为 6 d 取得良好效果,进一步培养至微生物稳定高效产甲烷。第 5 周期设置为 6 d,结果显示,0、2、4、6 d 的 R_m 最大数值差为 $0.142 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{h}^{-1}$,反应体系中微生物能够稳定且高效地产生 CH_4 ,说明运行到第五周期甲烷化系统已经趋于稳定。

综上,不同浸泡周期实验中,第一周期第 6 天后,由于微生物长时间得不到浸泡,营养物质和水分缺失,导致 R_m 大幅下降。在为期 10 d 的第二周期中微生物依旧不能获得足够的营养物质和水分,第 6 天开始 SMA 数值下降, R_m 迅速降低。经过第三周期的适应,第四周期和第五周期能够稳定高效地产生甲烷,因此,6 d 为最佳浸泡周期。

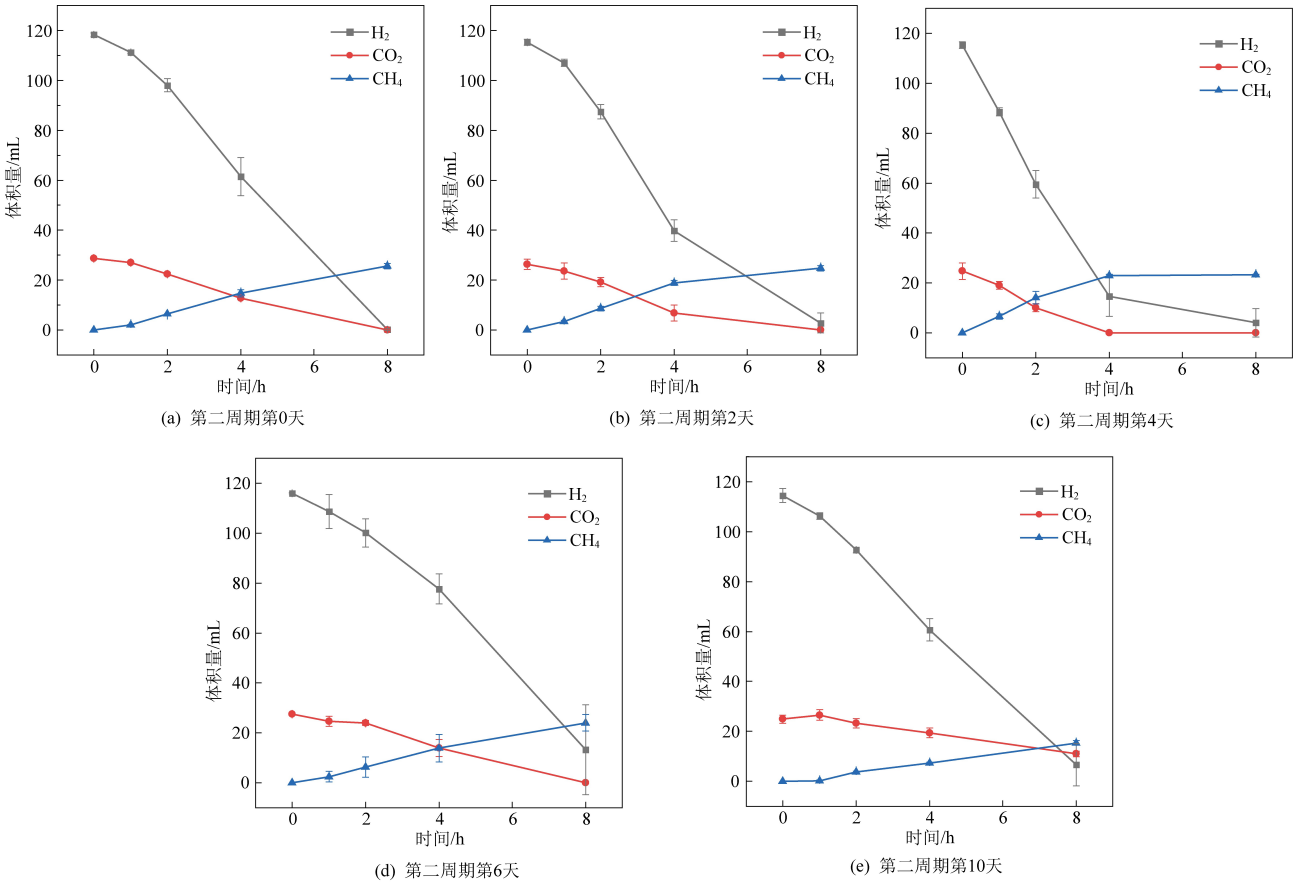


图 3 第二周期 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 气体含量变化情况

Fig. 3 Variation of $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ gas content in the second cycles

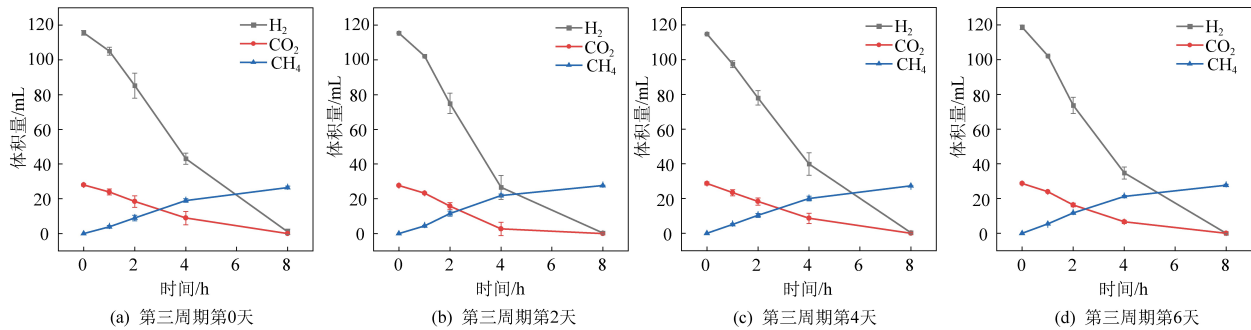
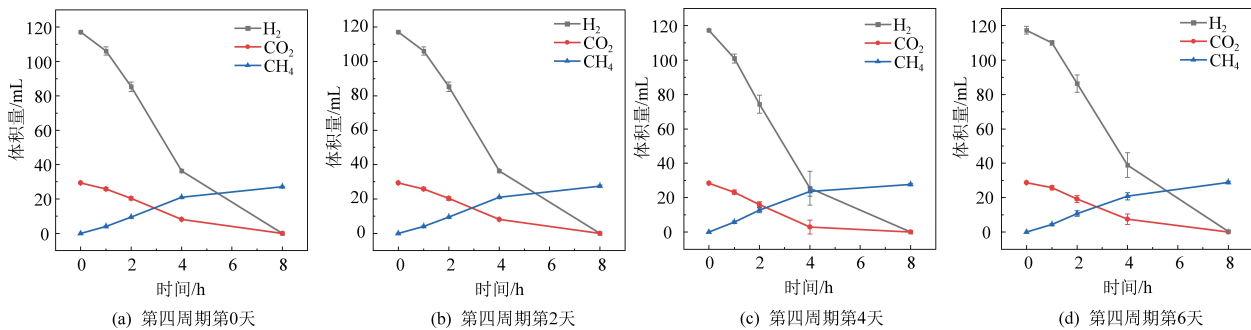
表 3 不同浸泡周期条件下 Modified Gompertz model 拟合参数

Table 3 Modified Gompertz model fitting parameters under different soaking cycles

周期	天数/d	$P_m/\text{mL CH}_4$	$R_m/(\text{mL CH}_4 \cdot \text{h}^{-1})$	λ/h	$SMA/\text{mL CH}_4 \cdot (\text{g VS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
第一周期	0	1.148	0.377	0.292	1.942
	2	1.246	0.436	0.255	2.088
	4	1.117	0.377	0.253	1.941
	6	1.080	0.394	0.310	1.986
	10	1.073	0.269	0.432	1.641
	20	1.054	0.180	0.335	1.343
	30	1.336	0.186	0.476	1.363

续表

周期	天数/d	$P_m/\text{mL CH}_4$	$R_m/(\text{mL CH}_4 \cdot \text{h}^{-1})$	λ/h	$SMA/\text{mL CH}_4 \cdot (\text{g VS})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
第二周期	0	1.257	0.214	0.818	1.461
	2	1.129	0.270	0.566	1.643
	4	1.059	0.401	0.319	2.003
	6	1.195	0.193	0.682	1.388
	10	0.821	0.117	1.064	1.082
第三周期	0	1.219	0.262	0.492	1.620
	2	1.246	0.322	0.444	1.793
	4	1.253	0.266	0.293	1.631
	6	1.247	0.292	0.258	1.709
第四周期	0	1.235	0.302	0.557	1.737
	2	1.258	0.299	0.554	1.730
	4	1.240	0.354	0.354	1.882
	6	1.323	0.287	0.407	1.693
第五周期	0	1.296	0.334	0.590	1.827
	2	1.340	0.423	0.562	2.057
	4	1.319	0.306	0.510	1.749
	6	1.374	0.281	0.384	1.677

图4 第三周期 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 气体含量变化情况Fig. 4 Variation of $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ gas content in the third cycles图5 第四周期 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 气体含量变化情况Fig. 5 Variation of $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ gas content in the fourth cycles

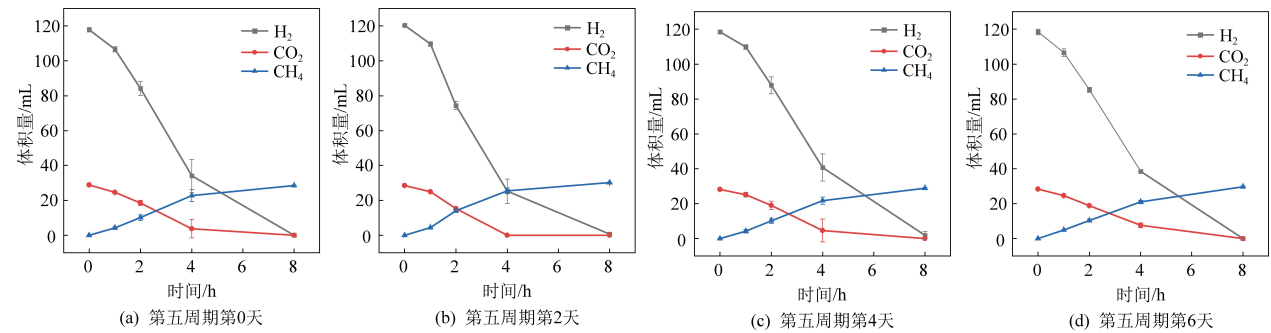


图 6 第五周期 H₂/CO₂/CH₄ 气体含量变化情况

Fig. 6 Variation of H₂/CO₂/CH₄ gas content in the fifth cycles

2.3 微生物群落分析

对于干式生物甲烷化装置中微生物进行微生物学检测分类,并对样本进行生物信息学解析,主要包括细菌和古菌群落结构组成分析和多样性分析^[14-17]。图 7 为古菌群落结构组成(属水平),其中丰富度低于 5% 的归为其他(*others*)。分析可知,甲烷杆菌属 *Methanobacterium* 丰富度占比最高,其数值为 46.11%。其余依次为甲烷鬃毛菌属 *Methanosaeta* 丰富度占比为 43.08%,甲烷短杆菌属 *Methanobrevibacter* 丰富度占比为 6.07%。

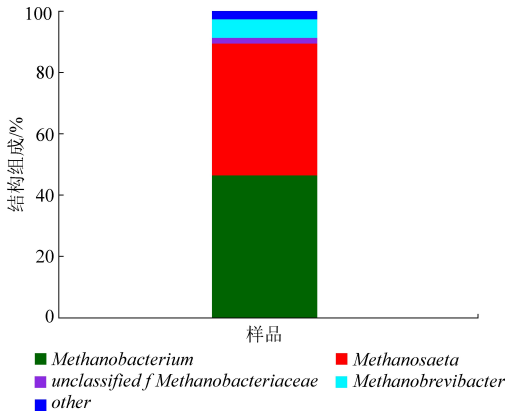


图 7 古菌群落结构组成图

Fig. 7 Composition of archaea community structure

图 8 为细菌群落结构组成(属水平),在反应体系中 *Acetobacterium* 丰富度占比最高,其数值为 8.35%。其余依次为 *Mesotoga* 丰富度占比为 7.45%,*Sporomusa* 丰富度占比为 5.78%,*norank-f-LF045* 丰富度占比为 4.71%。

分析干式厌氧反应器中古菌群落以及细菌群落结构构成,古菌群落中 *Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 为优势菌种。其中,*Methanobacterium* 极端厌氧,可利用 CO₂ 作为碳源进行能量代谢产生 CH₄。*Methanosaeta* 为典型的乙酸型甲烷菌,导致体系中产生大量乙酸。细菌群落中各种菌群丰富度占比均低于 10%,无绝对优势菌群,丰富度占

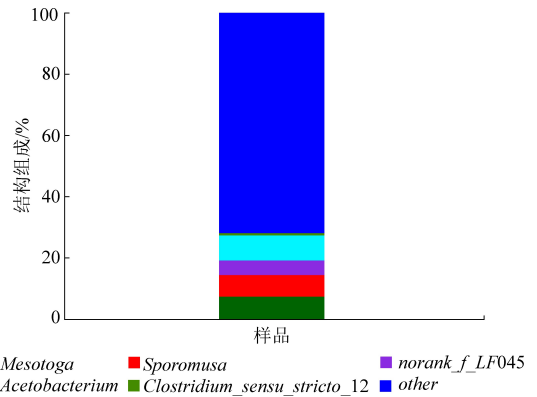


图 8 细菌群落结构组成图

Fig. 8 Composition of bacterial community structure

比最高的 *Acetobacterium* 极端严格厌氧,能够作为电子供体催化 H₂ 还原 CO₂ 生成乙酸^[18-20]。

3 结 论

(1) 在干式厌氧反应器中,当反应器中进气浓度比 H₂ : CO₂ 为 4 : 1 时,最大产甲烷速率 R_m 和比产甲烷活性 *SMA* 数值均为最大,其数值远高于另外 2 种比例。同时该比例条件下无多余气体剩余,有利于耗氢产甲烷过程的进行以及资源节约利用。

(2) 对比不同浸泡周期,当浸泡周期为 30 d 和 10 d 时,由于微生物长时间浸泡,进而影响微生物生长发育进程,导致产甲烷速率大幅下降。根据前期 R_m 变化情况,将浸泡周期设置为 6 d 后,最大产甲烷速率 R_m 与比产甲烷活性 *SMA* 数值逐日增大。因此浸泡周期设置为 6 d,有利于微生物生长发育进而稳定高效地产生甲烷。

(3) 对于干式厌氧反应器中微生物群落进行分析,微生物群落以厌氧耗氢产甲烷菌为主导。属水平上以 *Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 为主,其相对丰富度分别为 46.11% 和 43.08%。细菌群落中 *Acetobacterium* 和 *Mesotoga* 丰富度占比较高,其数值分别为 8.35% 和 7.45%。通过分析微生物

群落结构,可知干式厌氧甲烷化过程由以上微生物菌群为主导进行反应。

参考文献 (References) :

[1] 王季康,李华,彭宇飞,等. 碳中和目标下可再生能源的3种应用模式[J]. 现代化工, 2022, 42(5): 1-6.
WANG Jikang, Li Hua, PENG Yufei, et al. Three application models of renewable energy under the goal of carbon neutrality [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42 (5) : 1-6.

[2] 姜冠伦,张新妙,栾金义. 二氧化碳生物转化制甲烷技术研究进展[J]. 微生物学报, 2023, 63(6): 2245-2260.
JIANG Guanlun, ZHANG Xinmiao, LUAN Jinyi. Research progress in bio-conversion of carbon dioxide to methane[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2023, 63(6): 2245-2260.

[3] FRONTERA P, MACARIO A, FERRARO M, ANTONUCCI P. Supported catalysts for CO₂ methanation: A review [J]. Catalysts, 2017, 7(2): 59.

[4] 张贤,李阳,马乔,等. 我国碳捕集利用与封存技术发展研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 70-80.
ZHANG Xian, LI Yang, MA Qiao, et al. Development of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Chinese Engineering Science, 2021, 23(6): 70-80.

[5] 陈兵,肖红亮,李景明,等. 二氧化碳捕集,利用与封存研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 589-592.
CHEN Bing, XIAO Hongliang, LI Jingming, et al. Advances in research on carbon capture, utilization and storage [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(3): 589-592.

[6] 陆诗建,张娟娟,杨菲,等. CO₂管道输送技术进展与未来发展浅析[J]. 南京大学学报(自然科学), 2022, 58(6): 944-952.
LU Shijian, ZHANG Juanjuan, YANG Fei, et al. Progress and future development of CO₂ pipeline transportation technology [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2022, 58 (6): 944-952.

[7] 郭真良,卞晓律,杜宇搏,等. 集成二氧化碳捕集与甲烷化转化研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, (51): 1-11.
GUO Zhenliang, BIAN Xiaolyu, DU Yubo, et al. Recent advances in integrated carbon dioxide capture and methanation technology[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, (51): 1-11.

[8] LOW J X, CHENG B, YU J G. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: A review[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 658-686.

[9] NGUYEN V H, NGUYEN BS, JIN Z , et al. Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO₂ to high-value renewable fuels[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 4(2): 126-184.

[10] 张士汉,邵培静,叶杰旭,等. 基于酶促反应的二氧化碳捕集技术研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 205-214.
ZHANG Shihan, Shao Peijing, YE Jieyu, et al. Research progress of carbon dioxide capture technology based on enzymatic reactio[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2):

205-214.

[11] 于小容,吉仁静,杨欢,等. 燃烧后二氧化碳捕集材料的研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(5): 82-94.
YU Xiaorong, JI Renjing, YANG Huan, et al. Research progress of carbon dioxide capture materials after combustion[J]. Low Carbon Science and Chemical Industry, 2023, 48(5): 82-94.

[12] 陈露蕊,杜诗云,谢丽. pH 对高温厌氧耗氢产甲烷及微生物群落的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3816-3822.
CHEN Lurui, DU Shiyun, XIE Li. Effect of pH on hydrogenotrophic methanogenesis and microbial community under thermophilic condition[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(8): 3816-3822.

[13] 黄云,彭虹艳,富经纬,等. 微藻光合减排燃煤电厂烟气CO₂及资源化利用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(9): 55-68.
HUANG Yun, PENG Hongyan, FU Jingwei, et al. Progress on the reduction and utilization of CO₂ in flue gas from coal-fired power plant by microalgae photosynthesis [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(9): 55-68.

[14] BASSANI I, KOUGIAS P G, TREU L, et al. Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20): 85-93.

[15] KOUGIAS P, TREU L, DANIELA P B, et al. Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems [J]. Bioresource Technology, 2017, 225: 429.

[16] TREU L, KOUGIAS P G, CAMPANARO S, et al. Deeper insight into the structure of the anaerobic digestion microbial community; the biogas microbiome database is expanded with 157 new genomes [J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 260-266.

[17] DEMLER M, WEUSTER BOTZ D. Reaction engineering analysis of hydrogenotrophic production of acetic acid by *Acetobacterium woodii* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2011, 108(2): 47-54.

[18] 王晓刚,李立清,唐琳,等. 温室气体CO₂的减排技术研究[J]. 能源环境保护, 2006(2): 1-5+24.
WANG Xiaogang, LI Liqing, TANG Lin, et al. Research on emission reduction technologies for greenhouse gas CO₂ [J]. Energy and Environmental Protection, 2006(2): 1-5+24

[19] 田贺永,王万福,王任芳,等. 二氧化碳捕集技术研究[J]. 能源环境保护, 2012, 26(6): 39-41+35.
TIAN Heyong, WANG Wanfu, WANG Renfang, et al. Research on carbon dioxide capture technology [J]. Energy and Environmental Protection, 2012, 26 (6): 39-41+35

[20] 詹悦,王新,宋雨轩,等. 碳酸酐酶的固定化及其在二氧化碳转化中的应用[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 3157-3166.
ZHAN Yue, WANG Xin, SONG Yuxuan, et al. Immobilization of carbonic anhydrase and its application in carbon dioxide conversion [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(9): 3157-3166