

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.24.007

pH对氢基质膜生物膜去除氧化性污染物的影响及控制

丁婉莹¹, 陈宇超¹, 蒋敏敏², 徐沪峰¹, 陈博¹, 李海翔¹

(1. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541000; 2. 桂林电子科技大学 生命与环境科学学院, 广西 桂林 541000)

摘要: 氢基质膜生物膜反应器(Hydrogen-based membrane biofilm reactor, H₂-MBfR)是一种将膜技术与生物膜结合,利用氢气作为无机电子供体将氧化性污染物高效还原去除的新型氢自养反应器。该反应器除了具有一般生物膜反应器的特点外,还具有高效、洁净、低成本等优点,近年来备受学者关注。然而,目前H₂-MBfR的进一步开发和规模化应用仍面临着挑战,这其中就包括pH控制。主要介绍了H₂-MBfR工作原理与特性,并阐述了pH在H₂-MBfR去除氧化性污染物过程中对反应器性能的影响,进而论述了H₂-MBfR中不同的pH控制方法且分析了pH控制对微生物群落的影响。最后针对现阶段H₂-MBfR中pH控制研究的不足提出建议。

关键词: 氢基质膜生物膜反应器; 氧化性污染物; pH控制; 二氧化碳; 微生物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)24-0040-06

Influence and Control of pH on the Removal of Oxidative Pollutants by Hydrogen-based Membrane Biofilm Reactor

DING Wan-ying¹, CHEN Yu-chao¹, JIANG Min-min², XU Lu-feng¹, CHEN Bo¹, LI Hai-xiang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China; 2. School of Life & Environmental Sciences, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541000, China)

Abstract: Hydrogen-based membrane biofilm reactor (H₂-MBfR) is a novel hydrogen autotrophic reaction that integrates membrane technology with biofilm. It utilizes hydrogen as inorganic electron donor to efficiently reduce and remove oxidative pollutants. In addition to the typical advantages of general biofilm reactors, this reactor also offers high efficiency, cleanliness, and low cost. These features have garnered significant attention from scholars in recent years. However, the further development and large-scale application of H₂-MBfR still face challenges, particularly in terms of pH control. The article primarily provides an introduction to the working principle and characteristics of H₂-MBfR. It also delves into the impact of pH on the reactor's performance in the removal of oxidative pollutants from H₂-MBfR. Furthermore, it discusses various pH control methods employed in H₂-MBfR and analyzes their effects on the microbial community. Eventually, suggestions are put forward for the deficiencies of pH control research in H₂-MBfR at this stage.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878197)

通信作者: 李海翔 E-mail: lihaixiang0627@163.com

Key words: H₂-MBfR; oxidative pollutants; pH control; CO₂; microorganism

氢基质膜生物膜反应器(Hydrogen-based membrane biofilm reactor, H₂-MBfR)利用氢自养还原性微生物同时去除水中的多种氧化性污染物,具有去除污染物效果好、氢气利用率高、无二次污染等优势,在经济上和技术上为去除氧化性污染物提供了另外一种选择^[1]。目前,美国洛杉矶某地下水修复项目利用H₂-MBfR去除硝态氮和高氯酸盐取得了很好的效果。美国APT公司的ARoNite技术前身为H₂-MBfR,在加利福尼亚州多个受污染的水源水的试点项目中,该技术能高效还原去除多种氧化性污染物,为饮用水处理市场提供了一种创新、绿色、高效的解决方案^[2]。

H₂-MBfR去除氧化性污染物的进一步开发和规模化应用仍面临着一个重要挑战——pH控制,在去除氧化性污染物(如硝态氮、硫酸盐、铬酸盐等)过程中,pH的变化幅度过大会引起微生物的细胞膜电荷的变化,从而影响微生物对营养物质吸收和微生物代谢过程中酶的活性,进而导致反应运行性能下降^[3]。不仅如此,H₂-MBfR中pH过高还会导致中间产物(NO₂⁻-N、N₂O等)的积累与硬度离子沉淀从而产生膜污染,反应器内混合液pH过低会严重影响生物膜的活性,致使反应器瘫痪而不能正常运行^[4]。因此,需要采取相应的pH控制措施来保证H₂-MBfR的长期高效稳定运行。

pH作为重要的控制因素之一,近些年许多学者对此进行研究,H₂-MBfR中常见的pH控制方法有添加磷酸盐缓冲液和盐酸以及CO₂^[5]。其中磷酸盐缓冲液和盐酸成本较高且会对环境产生二次污染,CO₂在H₂-MBfR处理氧化性污染物过程中既可取代常用的碳酸氢盐作为新型无机碳源又可合理调控pH,不仅降低了H₂-MBfR的运行成本,还可以达到CO₂减排目标和减缓温室效应^[6],优势明显。从反应器长期运行的角度出发,微生物作为H₂-MBfR的核心部分,pH对功能微生物的影响更值得注意。因此,H₂-MBfR中pH变化的影响以及针对pH控制的进一步研究可为该技术的进一步推广和工程化应用提供科学依据。

1 H₂-MBfR的工作原理与特性

H₂-MBfR的工作原理如图1所示。H₂在一定的

控制压力下被输送至中空纤维膜的膜腔内,而后在跨膜浓度差驱动力的作用下,被输送至中空纤维膜外的生物膜内,通过自养微生物将氧化性污染物还原成无毒或低毒性物质被去除。H₂无毒,不产生二次污染,且易获得、成本低,可作为氢自养还原菌的无机电子供体,同时CO₂还可作为无机碳为氢自养还原菌提供碳源,避免额外投加有机碳源,降低运营成本^[7]。区别于传统膜生物反应器,H₂-MBfR中电子供体与电子受体是从相反的方向进入生物膜。由于气态底物的反向扩散,使得H₂-MBfR具有独特的微生物群落结构,生物膜内部保持着较高的活性,对有毒或抑制性化合物的耐冲击力表现更强。

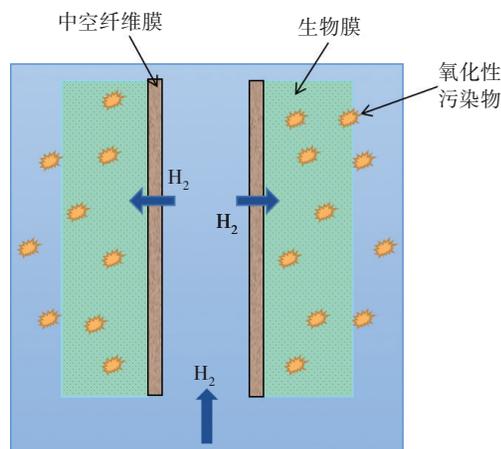


图1 H₂-MBfR工作原理示意

Fig.1 Schematic diagram of the working principle of H₂-MBfR

生物膜作为H₂-MBfR的重要部分,其中氢自养还原性微生物降解氧化性污染物时极易受到pH的影响,过碱或过酸环境都不利于微生物生长与反应器的长期运行。若不能及时控制pH,反应器内混合液碱度会持续升高,不但会降低污染物去除效率,而且会产生一些中间产物的积累以及引起硬度离子在生物膜沉淀,造成H₂传质效率降低和膜材料钙化;pH调控不当,还会使反应体系过度酸化,对反应器造成不可逆的影响^[8]。因此合理的pH范围和控制方法对H₂-MBfR提升污染物去除效率具有重要意义。

2 pH对H₂-MBfR处理氧化性污染物的影响

近些年,H₂-MBfR对氧化性污染物的去除已经

取得了重要进展。研究表明, H₂-MBfR 能将各种氧化性污染物高效还原降解成无毒或毒性更低的终产物。表1为氢自养还原菌降解氧化性污染物的方程式。

表1 各种氧化性污染物的降解反应方程式

Tab.1 Degradation reaction equations of various oxidizing pollutants

氧化性污染物	反应方程式	$\Delta G^0/\text{kJ}$
硝酸盐	$\text{NO}_3^- + 2.5\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-112
硫酸盐	$2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-19
硒酸盐	$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Se}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	-71
铬酸盐	$\text{CrO}_4^{2-} + 1.5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	-9
砷酸盐	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-45
溴酸盐	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-136
高氯酸盐	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-118

如表1所示,以最常见的氧化性污染物硝酸盐为例,微生物每还原1 mol的NO₃⁻会消耗1 mol的H⁺,同时也会相应产生1 mol的OH⁻。当电子供体和无机碳充足时,还原氧化性污染物是一个耗酸产碱的过程,这使得生物膜中的pH不断升高,直至反应器内混合液的pH都随之上升,最后超出微生物降解目标氧化性污染物的最佳pH的范围,从而导致反应器性能下降。

pH的升高还会引起反应器内的无机离子沉淀,水溶液中大多含有Ca²⁺、Mg²⁺等离子,在H₂-MBfR常使用碳酸氢盐与磷酸盐分别作为无机碳源和缓冲液,由于pH升高会引起溶液中CO₃²⁻处于碳酸盐系列的主导地位,且磷酸盐通过水解作用生成HPO₄²⁻、PO₄³⁻等离子,在碱性环境下Ca²⁺、Mg²⁺容易与这些无机阴离子结合形成沉淀,pH越高,沉淀越快。H₂-MBfR中硬度离子沉淀包括碳酸钙、磷酸氢钙、磷酸二氢钙、羟基磷灰石和磷酸三钙,由于生物膜外的碳酸钙(高达生物膜质量的25%)的长期累积会使H₂和营养物质传质阻力增加以及中空纤维膜变得没有弹性,从而使得膜材料钙化,降低了膜材料使用寿命。

许多学者也已经注意到pH对污染物还原过程以及反应器的降解效能有着重要影响,对此进行了相关研究,获得了不同运行条件下的最适pH范围。部分研究结果^[3,9-13]见表2。

表2 H₂-MBfR处理各种氧化性污染物工况Tab.2 Processing condition of various oxidizing pollutants removed by H₂-MBfR

氧化性污染物	运行条件	最适pH范围
NO ₃ ⁻ -N	进水NO ₃ ⁻ -N为12.5 mg/L; H ₂ 压力为42 kPa	7.7~8.6
p-CNB	H ₂ 分压:0.04 MPa; 进水NO ₃ ⁻ -N为10 mg/L; 进水SO ₄ ²⁻ 为50 mg/L, 进水p-CNB为1 000 μg/L	7.2~8.2
SO ₄ ²⁻		6.7~8.2
SeO ₄ ²⁻	H ₂ 压力为0.17 MPa, 进水SeO ₄ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻ 和NO ₃ ⁻ -N分别为1 000 μg/L、78.5 mg/L和5 mg/L	7.5左右
CrO ₄ ²⁻	H ₂ 压力为0.17 MPa; 进水CrO ₄ ²⁻ -Cr、NO ₃ ⁻ -N和SO ₄ ²⁻ 分别为1 000、5和78.5 mg/L	7.0左右
AsO ₄ ³⁻	H ₂ 压力为27.4 kPa, 进水AsO ₄ ³⁻ 为2 μmol/L、NO ₃ ⁻ -N为0.08 mmol/L	7.4左右
BrO ₃ ⁻	H ₂ 压力为0.04 MPa, 进水流速为2 mL/min, 进水NO ₃ ⁻ -N和NO ₂ ⁻ -N分别为5、0 mg/L, 回流速度为20 mL/min	7.0~8.0
ClO ₄ ⁻		7.0~8.0

3 pH控制方法

3.1 添加磷酸盐缓冲液

H₂-MBfR中最常使用的pH控制方法是在进水中添加磷酸盐缓冲液。Xia等^[14]利用H₂-MBfR处理实际地下水中的硝态氮,反应器运行第60天时,出水pH达到了9.4,为了防止高pH抑制反硝化过程和出现硬度离子沉淀,向反应器内添加15 mmol/L的磷酸盐缓冲液(KH₂PO₄ + Na₂HPO₄),出水pH稳定在8.5左右,且硝态氮去除率稳定在80%左右。由于磷酸盐作为水体富营养化的重要指标并不能被降解,因此该方法不适于实际工程。此外,MBfR降解氧化性污染物过程中会一直产生碱度,添加的磷酸盐会与硬度离子相结合而生成各种沉淀并积累在纤维膜上。

3.2 添加HCl

在H₂-MBfR运行过程中,也可将添加HCl作为pH控制方法。Ziv-El等^[15]用H₂-MBfR处理受ClO₄⁻、NO₃⁻污染的高硬度地下水时,使用3.7%的HCl来维持pH稳定,在进水pH为6.8、NO₃⁻-N为9.4 mg/L、ClO₄⁻浓度为12 μg/L的情况下,反应器运行稳定后出水pH为7.3且2周内NO₃⁻去除达到稳定状态,4周内ClO₄⁻去除率>95%。

3.3 添加CO₂

CO₂溶于水可形成H₂CO₃,能够中和氢自养还原过程产生的碱度并生成HCO₃⁻,为微生物生长提供

无机碳源。Ghafari等^[16]发现通入CO₂气体时难以控制,混合液的pH会急剧下降到5.5~6的范围。Xia等^[17]在H₂-MBfR中创建了一种双膜模式,其中一个膜组件通入H₂,另一个膜组件通入CO₂,研究了高浓度硫酸盐对硝态氮生物还原的影响。结果发现,在添加CO₂后pH开始降至6.0,由于还原反应产生了碱度,2 d后pH恢复至7.3。反应器运行50 d后,实现了100%的反硝化,pH稳定在7.9左右,且未出现CaCO₃沉淀,证明中空纤维膜独立供应CO₂适用于反应器的长期运行。Jiang等^[18]设立一个独立的CO₂供给设备,将有压力的CO₂从膜上扩散至水中,后与原水混合输送至MBfR中,精确地控制了CO₂的添加量。

Tang等^[19]分别用异养升流式反应器和MBfR处理高硬度地下水,并对反硝化过程进行了模型预测与校准,通过在进水中添加HCl和通入CO₂两种方式,考察HCl和CO₂的效果。实验结果表明,CO₂作为pH控制方法更适合自养系统。原因如下:①异养系统中由于脱氮和有机质的氧化而产生的CO₂已经增加了碳酸盐缓冲系统的浓度且接近总碳浓度,为了避免出水中CO₂超饱和的状态,添加HCl是异

养系统中的适用方法。②自养系统中碱度增加和CO₂消耗的共同效应导致了pH迅速增加,表明自养系统比异养系统更容易产生硬度沉淀。添加CO₂是自养系统的首选方法,它不仅能提供无机碳源还能作为碳酸盐缓冲系统控制反应器的pH。

CO₂添加方式除了曝气、中空纤维膜独立供应、进水中添加外,还可与H₂混合供应。CO₂与H₂按需要比例混合后再通过中空纤维膜供应,消除了混合液产生的阻力以及由于CO₂不足而导致的一系列问题。Suárez等^[8]基于两种具有不同膜材料的H₂-MBfR处理高浓度硫酸盐(1 500 mg/L)和高浓度钙离子(600 mg/L)的实际采矿废水时,反应器进水pH为7.5,采用H₂:CO₂=4:1的混合气体来控制反应器内的pH,结果发现使用CO₂作为pH控制方法时,两个反应器内pH都能保持在7.5~8.5,出水pH变化极小。

H₂-MBfR中不同pH控制方法的优、缺点如表3所示。实际工程中采取有效、稳定、经济的pH调节手段是必须的,CO₂作为H₂-MBfR的无机碳源和pH控制方法已被证明是最优选择,今后在MBfR中的应用也会越来越广泛。

表3 H₂-MBfR中不同pH控制方法的优缺点

Tab.3 Advantages and disadvantages of different pH control methods in H₂-MBfR

pH控制方法	添加方式	优点	缺点
Na ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	进水添加	适用于实验室研究,pH控制稳定	长期使用磷酸盐会导致地表水富营养化,也会刺激微生物生长以及产生各种硬度离子沉淀
HCl	进水添加	适用于实际工程运用和异养反硝化系统且使用方便	增加运行费用,不适用于自养反硝化系统
CO ₂	曝气	有效控制pH,操作简便	CO ₂ 的添加量控制不好会导致pH显著下降,从而破坏自养反硝化系统的稳定,降低污染物去除效率
	中空纤维膜独立供应	精确调节CO ₂ 的供应量,运行高效	由于CO ₂ 通过液相进入生物膜,增加CO ₂ 的传输阻力,也会产生相应的膜污染
	进水添加	精确调控CO ₂ 的用量,减少CO ₂ 泄漏的危险	增加CO ₂ 的传质阻力,降低氢气的传质效率,成本高
	混合供应	pH控制效果明显,减少CO ₂ 的传输阻力,降低了运行成本	操作灵活性差,CO ₂ 添加量固定,一旦泄漏会使得反应器酸化

4 pH对微生物群落的影响

以前对pH控制的研究大多聚焦于工艺性能、动力学参数和模型等方面,而pH对微生物群落结构的影响还缺乏报道。以反硝化为例,自养系统中的反硝化细菌通常属于Proteobacteria门,还有小部分属于Bacteroidetes和Firmicutes等门,Proteobacteria门中常见的有 α -proteobacteria、 β -proteobacteria、 ϵ -

proteobacteria、 γ -proteobacter纲,pH变化对这些功能细菌丰度和功能细菌种类具有一定影响。Chen等^[20]发现在自养反硝化过程中pH从6.5增加至8.5时,Proteobacteria占90%以上,其中 ϵ -proteobacteria为主要纲,其在pH分别为6.5、7.5和8.5的条件下分别占69.05%、82.31%和74.25%,表明中性(pH=7.5)环境更适于 ϵ -proteobacteria富集,且此时硝态

氮去除率达到最高(96.84%);而 β -proteobacteria和 γ -proteobacteria的相对丰度在酸性(pH=6.5)或碱性(pH=8.5)条件下的比例高于中性条件, β -proteobacteria和 γ -proteobacteria更适合在酸性和碱性环境下生存,硝酸盐去除效率分别为66.45%和87.05%;Bacteroidetes在酸性或碱性环境下的相对丰度高于中性环境,表明酸性或碱性适合于拟杆菌门的富集。

酸性或碱性环境会引起自养反硝化主要功能菌的相对丰度降低,导致功能微生物对硝态氮的还原降解效率下降,酸性条件下的影响更为明显。因此,pH控制对 H_2 -MBfR中自养反硝化格外重要。除了pH对微生物群落产生影响外,pH控制方法不同也会引起微生物群落的变化。Xing等^[21]在氢自养反硝化过程中,分别采用添加HCl和CO₂作为pH控制手段时,TN去除率都能达到90%以上,尤其是添加CO₂时TN去除率高达96.5%,通过功能基因nirS和nirK的高通量测序发现,当添加HCl作为pH控制方法时,Thiobacillus、Arenimonas、Thermomonas占主导地位,这些都是典型的自养反硝化菌属;当添加CO₂时,Thiobacillus、Thermomonas和Arenimonas的占比显著下降且常见的异养反硝化细菌Anaerolineaceae、Methylocystaceae和Denitratisoma占比在增加,nirS和nirK基因型反硝化细菌的丰度和多样性均在降低;CO₂的加入不仅改变了反硝化细菌的结构,还改变了Anaerolineaceae和Methylocystaceae这些与有机碳代谢相关微生物的丰度。CO₂作为pH控制方法虽然脱氮效率高,但会改变反硝化功能基因的丰度以及多样性指数,使自养反硝化细菌减少,并诱导有机碳的形成,从而导致异养反硝化菌增加,而异养反硝化细菌的增殖速率高于自养反硝化细菌,这将使自养系统中自养反硝化细菌逐渐失去优势。因此,在 H_2 -MBfR中为保证反应器内氢自养还原菌的主导地位,CO₂作为pH控制方法对微生物群落的影响还需深入研究。

5 结语

近些年,国内外许多学者在研究 H_2 -MBfR处理氧化性污染物方面取得了重要成果。虽然 H_2 -MBfR比传统生物膜工艺具有明显的优势,但其研究还停留在中试阶段,与规模化应用还存在相当距离,这其中就包括反应器内的pH控制。pH超出合适的范围不仅影响反应器的降解性能,还会导致生物膜上

的硬度离子沉淀、降低 H_2 的传质效率以及功能微生物的活性,从而影响 H_2 -MBfR的长期稳定、高效运行。虽然目前研究人员在pH控制上取得了一些研究进展,但是准确量化pH控制剂的添加以及在不同pH控制方法下的微生物群落结构和变化还有待深入研究。

参考文献:

- [1] WU J L, YIN Y A, WANG J L. Hydrogen-based membrane biofilm reactors for nitrate removal from water and wastewater [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(1): 1-15.
- [2] ZHOU C, ONTIVEROS-VALENCIA A, NERENBERG R, et al. Hydrogenotrophic microbial reduction of oxyanions with the membrane biofilm reactor [J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 9: 3268.
- [3] 李海翔,林华,游少鸿,等. pH对氢基质自养微生物还原降解对氯硝基苯的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(7): 2083-2089.
LI Haixiang, LIN Hua, YOU Shaohong, et al. Effect of pH on reductive degradation of para-chloronitrobenzene by autohydrogenotrophic microorganisms [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(7): 2083-2089 (in Chinese).
- [4] XIA S Q, XU X Y, ZHOU C, et al. Direct delivery of CO₂ into a hydrogen-based membrane biofilm reactor and model development [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 154-160.
- [5] MARTIN K J, NERENBERG R. The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: principles, applications, and recent developments [J]. Bioresource Technology, 2012, 122: 83-94.
- [6] 夏四清,徐晓茵,王晨辉. 利用CO₂为碳源的新型氢基质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 CO₂ as carbon source [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1050-1057 (in Chinese).
- [7] RITTMANN B E. Biofilms, active substrata, and me [J]. Water Research, 2018, 132: 135-145.
- [8] SUÁREZ J I, AYBAR M, NANCUCHEO I, et al. Influence of operating conditions on sulfate reduction from real mining process water by membrane biofilm

- reactors[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125508.
- [9] 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.
- [10] CHUNG J, KRAJMALNIK-BROWN R, RITTMANN B E. Bioreduction of selenate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 477-483.
- [11] CHUNG J, NERENBERG R, RITTMANN B E. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. *Water Research*, 2006, 40(8): 1634-1642.
- [12] CHUNG J, LI X H, RITTMANN B E. Bio-reduction of arsenate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 24-34.
- [13] 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(in Chinese).
- [14] XIA S Q, ZHONG F H, ZHANG Y H, *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.
- [15] ZIV-EL M C, RITTMANN B E. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 173-181.
- [16] 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.
- [17] XIA S Q, WU C Y, YANG X X, *et al.* Bioreduction of nitrate in high-sulfate water using a hydrogen-based membrane biofilm reactor equipped with a separate carbon dioxide module [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123831.
- [18] JIANG M M, ZHENG J J, PEREZ-CALLEJA P, *et al.* New insight into CO₂-mediated denitrification process in H₂-based membrane biofilm reactor: an experimental and modeling study [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116177.
- [19] TANG Y N, ZHOU C, ZIV-EL M C, *et al.* A pH-control model for heterotrophic and hydrogen-based autotrophic denitrification [J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 232-240.
- [20] CHEN D, WANG D, XIAO Z X, *et al.* Nitrate removal in a combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system under high nitrate concentration: effects of pH [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2018, 41(4): 449-455.
- [21] XING W, WANG Y, HAO T Y, *et al.* pH control and microbial community analysis with HCl or CO₂ addition in H₂-based autotrophic denitrification [J]. *Water Research*, 2020, 168: 115200.

作者简介:丁婉莹(1996-),女,安徽池州人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:1181767952@qq.com

收稿日期:2021-08-23

修回日期:2021-09-15

(编辑:丁彩娟)

绿水青山就是金山银山