

# 厌氧序批反应器加载活性炭对厌氧产氢的影响

谢 丽<sup>1</sup>, 王 磊<sup>1</sup>, 罗 刚<sup>2</sup>, 周 琪<sup>1</sup>

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 丹麦技术大学 环境系, 丹麦 灵比 2800)

**摘要:** 在初始 pH 值为 6.0、温度为 60℃、水力停留时间 (HRT) 分别为 48, 24, 16, 12 h 条件下研究了粗、细活性炭载体的添加对厌氧序批式反应器 (ASBR) 利用葡萄糖厌氧发酵产氢的影响。结果表明添加活性炭载体能使 ASBR 系统运行更加稳定 (出水 pH 值和氢气产量波动较小), 提高氢气产率 (葡萄糖产生的氢气的物质的量) 和产氢速率 (反应器单位有效体积产生的氢气体积)。HRT 为 48, 24, 16, 12 h 时细活性炭生物载体的添加使得 ASBR 反应器氢气产率分别提高 65%, 63%, 54%, 56%。HRT 为 12 h 时添加细活性炭的 ASBR 产氢速率达到最大, 为  $(7.09 \pm 0.31) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ , 相应的氢气产率为  $(1.42 \pm 0.03) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。主要代谢产物为乙醇、乙酸、丙酸和正丁酸, 其中乙酸和正丁酸占出水溶解性代谢产物的质量分数分别高达 30%~34% 和 46%~66%, 是典型的丁酸型发酵, 加载活性炭可以提高 ASBR 反应器出水溶解性代谢产物质量浓度。

**关键词:** 厌氧序批式反应器 (ASBR); 活性炭; 水力停留时间 (HRT); 厌氧发酵产氢

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

## Influence of Activated Carbon Amended ASBR on Anaerobic Fermentative Hydrogen Production

XIE Li<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, LUO Gang<sup>2</sup>, ZHOU Qi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Environment, Technical University of Denmark, Lyngby 2800, Denmark)

**Abstract:** The effect of activated carbon amended ASBR on fermentative bio-hydrogen production from glucose was evaluated at hydraulic retention time (HRTs) ranging from 48 h to 12 h with initial pH of 6.0 at the system temperature of 60℃. Experimental results showed that the performance of activated carbon amended anaerobic sequencs batch reactor (ASBRs) was more stable than that of ASBRs without activated carbon addition regarding on hydrogen production

and pH. Higher hydrogen yield (HY) and hydrogen producing rate (HPR) were observed in the activated carbon amended ASBRs, with 65%, 63%, 54%, 56% enhancement of hydrogen yield in smaller size activated carbon amended reactor under the tested HRT ranges, and the maximum HPR of  $(7.09 \pm 0.31) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  and HY of  $(1.42 \pm 0.03) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  was obtained at HRT of 12h. The major soluble products form hydrogen fermentation were *n*-butyric acid and acetic acid, accounting for 46%~66% and 30%~34% of total soluble metabolic products (SMP), respectively, indicating that the dominant H<sub>2</sub> producers in the mixed culture belonged to acidogenic bacteria that underwent butyrate-type fermentation. In addition, higher concentration of volatile fatty acid (VFA) generation was observed in the activated carbon amended ASBRs.

**Key words:** anaerobic sequence batch reactor (ASBR); activated carbon; hydraulic retention time (HRT); fermentative hydrogen production

随着经济的发展, 能源问题引起了人们越来越多的关注和重视。氢气作为一种无污染、可再生的理想燃料, 被认为是最具吸引力的石油替代能源。与光合生物制氢相比, 厌氧生物制氢不需要光能源, 反应装置的设计运行简单, 可利用有机废水或废弃物 (如淀粉废水、畜牧废水、酒精废水、餐厨垃圾等), 达到除废和产能的双重目的<sup>[1]</sup>。

完全混合釜式反应器 (completely stirred tank reactor, CSTR) 是目前应用最广泛的生物厌氧发酵产氢反应器, 产氢微生物在机械搅拌作用下悬浮生长于混合液中, 固液间传质阻力小, 操作运行简单。然而, CSTR 中微生物的量受水力停留时间 (HRT) 影响较大, 在 HRT 较短时可能会发生产氢微生物被冲出现象, 导致氢气产量的下降甚至产氢系统的崩溃。Show 等<sup>[2]</sup>以葡萄糖配水为基质在 CSTR 中发酵产氢, 发现当 HRT 由 6 h 缩短至 3 h 时反应器中微

生物被冲出,污泥量剧减,产氢速率由  $0.32 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$  急剧下降至  $0.13 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ . 厌氧序批反应器(ASBR)可以通过每个周期中的沉降阶段保留反应器内的污泥,使反应器的 HRT 和污泥停留时间(SRT)分离,避免 HRT 较短时系统微生物流失,得到稳定的产氢效果. 此外序批式运行可以减少反应器内溶解性代谢产物的积累,减轻反馈抑制作用<sup>[3]</sup>. 然而 Shin 等<sup>[4]</sup>发现 ASBR 出水中可沉淀污泥的产氢性能劣于不可沉淀污泥,大量的产氢微生物并不能通过沉降阶段得到有效保留、富集,使得 ASBR 氢气产率偏低.

已有研究表明向 CSTR 中添加活性炭载体能使产氢菌在活性炭表面形成生物膜,改变产氢微生物的种群结构,提高反应器内产氢微生物量和产氢效果<sup>[5]</sup>. 但是目前关于 ASBR 中添加活性炭生物载体对高浓度有机废水厌氧产氢影响的报道尚不多见. 通过向 ASBR 反应器中投加活性炭可以延长产氢微生物在反应器中停留时间,提高反应器对产氢菌富集效果. 因此本文以葡萄糖为基质,考察不同 HRT 条件下活性炭生物载体对 ASBR 高温厌氧发酵产氢系统运行稳定性、产氢效率以及代谢产物分布的影响.

## 1 材料与方 法

### 1.1 葡萄糖溶液和接种污泥

试验以葡萄糖配水为发酵底物,培养基由以下组分构成.

(1) 营养液:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 酵母提取物(yeast extract)为  $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{ZnSO}_4$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为  $2\,400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

$\text{NiCl}_2$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; KI 为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(2) 碳氮磷母液:葡萄糖(含 1 个水)  $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 蛋白胨  $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 磷酸氢二钾  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(3) 缓冲液:碳酸氢钠  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和碳酸钠  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

配置方法:5 ml 营养液、80 ml 碳氮磷母液和 15 ml 缓冲液相混合,混合液用氮气吹脱后放在  $4^\circ\text{C}$  冰箱中备用.

接种污泥为江苏太仓新太木薯酒精厂上流式厌氧污泥床(UASB)的中温厌氧污泥. 接种污泥中挥发性悬浮固体(VSS)质量浓度、总固体(TS)质量浓度、pH 值分别为  $42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和 7.5. 接种前将污泥于  $90^\circ\text{C}$  水浴加热 1 h 以抑制产甲烷菌的活性.

### 1.2 试验装置与步骤

反应在 250 ml 的血清瓶中进行,其中 2 个血清瓶中分别添加 10 g 粗颗粒活性炭( $\phi 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ )、细粉末活性炭( $\phi 1 \text{ mm} \sim 2 \text{ mm}$ )(国药试剂公司),第 3 个血清瓶中不添加活性炭. 在 3 个血清瓶中分别加入 30 ml 经过高温预处理的厌氧颗粒污泥和 70 ml 葡萄糖配水,加入蒸馏水定容至 200 ml,再用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液或  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液调节 pH 值至 6.0. 用氮气驱除瓶中残余的氧气后,迅速用橡胶塞将瓶密封,置于水浴摇床中,在  $60^\circ\text{C}$  下进行厌氧发酵,摇床的震荡速率设为  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ . 3 个反应器均以序批模式在 4 个 HRT(48, 24, 16, 12 h)下运行,每个周期包括 4 个阶段:进水、反应、沉淀和出水,每个阶段运行时间参数如表 1 所示.

表 1 ASBR 反应器运行参数

Tab.1 Operating parameters for ASBR

水力停留时间/h	周期时长/h	进水时间/min	反应时间/h	沉淀时间/min	出水时间/min	有机负荷/ ( $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ )	进(出)水体积/ml
48	24	10	23.5	10	10	10	100
24	12	10	11.5	10	10	20	100
16	8	10	7.5	10	10	30	100
12	6	10	5.5	10	10	40	100

注:有机负荷(OLR)为反应器单位有效体积每天处理的化学需氧量(COD).

### 1.3 分析方法

液体样品分析前在  $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下离心 10 min,上清液用来测定溶解性碳水化合物质量浓度、挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度、溶解性 COD 以及 pH 值. 其中溶解性碳水化合物质量浓度采用苯酚-

硫酸法测定, VFA 质量浓度用气相色谱仪(Agilent 6890N)测定,色谱柱为 J&W DB-WAXetr ( $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ );反应过程中产生的气体用集气袋收集,定期用注射器量取气体体积,气体组分用气相色谱仪(Agilent 6 890 N)测定,色谱柱为: 80/100

M Hayseq Q 0.5 M×1/8 in 预柱(柱 1), 80/100 M Hayseq Q 6ft×1/8 in(柱 2)和 60/100 M Molsieve 5A 6ft×1/8 in(柱 3); pH 值用 620 型 pH 值计(上海英格仪器有限公司)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASBR 中加载活性炭对氢气产量的影响

产氢反应器启动时分别向 3 个 ASBR 反应器中加入 30 ml 接种污泥和 120 ml 葡萄糖溶液,用蒸馏水稀释至 200 ml,间歇发酵 3 d. ASBR 反应器在 HRT 为 48 h 下半连续运行,15 d 后达到稳定状态(产气体积波动不超过 10%),同一 HRT 下加载有活性炭的 ASBR 反应器氢气产量变化不大;无活性炭添加的 ASBR 每周周期产氢体积变化较大,改变 HRT 时产氢体积波动尤为剧烈(如图 1). 此外,每天监测出水 pH 值发现加载活性炭的反应器出水 pH 值波动均比无活性炭加载的反应器小,改变 HRT 时前者出水 pH 值也能很快恢复稳定. 这表明向 ASBR 中添加活性炭载体能使系统运行更加稳定. 这可能是由于载体表面形成的生物膜对系统产酸环境的变化具有更好的抵抗能力<sup>[3]</sup>.

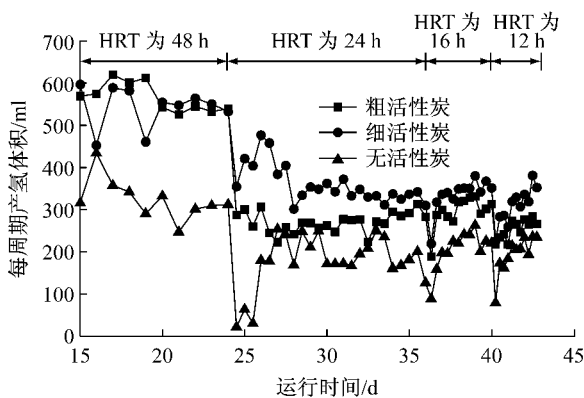


图 1 ASBR 反应器每周周期氢气产量

Fig.1 Hydrogen production of ASBR per cycle

不同 HRT 下 3 个 ASBR 反应器所产生的气体主要由氢气和二氧化碳组成,其中氢气体积分数为 42%~54%,高于文献<sup>[1]</sup>报道的 35%~40%,这可能是由于本试验所用葡萄糖纯基质更易于被降解转化产生氢气. Hawkes 等<sup>[6]</sup>报道 ASBR 中较长的 SRT 在增加反应器内生物量的同时也有利于产甲烷菌等世代周期长的耗氢菌的生长,然而本试验所得的生物气体中没有检测到甲烷的存在,这表明热预处理接种污泥和酸性产氢环境可以有效抑制产甲烷菌的代谢。

ASBR 中活性炭载体的添加显著提高了氢气体积分数,氢气产率(图 2)及产氢速率(图 3). 不同 HRT(48, 24, 16 和 12 h)时,加载细活性炭载体的 ASBR 反应器氢气产率分别达到 $(2.18 \pm 0.27) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $(1.37 \pm 0.10) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $(1.41 \pm 0.07) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $(1.42 \pm 0.03) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与无活性炭的 ASBR 相比分别提高 65%, 63%, 54% 和 56%, 这可能是因为活性炭载体表面形成了生物膜,细菌的分布呈区位化,不同细菌以成簇的方式集中存在于一定的区域内,提高了 ASBR 系统中微生物的产氢性能. 在较短 HRT 条件下添加细活性炭时 ASBR 产氢效果优于粗活性炭,这可能是由于细活性炭比表面积更大,富集的微生物相应较多. HRT 为 12h 时添加细活性炭载体的 ASBR 反应器产氢速率达到最大 $(7.09 \pm 0.31) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ , 与不添加活性炭的 ASBR 产氢速率 $(4.54 \pm 0.23) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  相比提高了 56%.

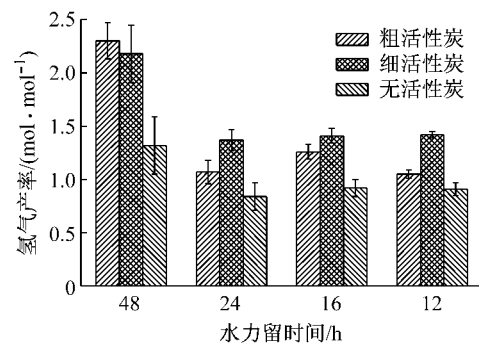


图 2 ASBR 中加载活性炭对氢气产率的影响

Fig.2 Influence of activated carbon amended ASBR on hydrogen yield

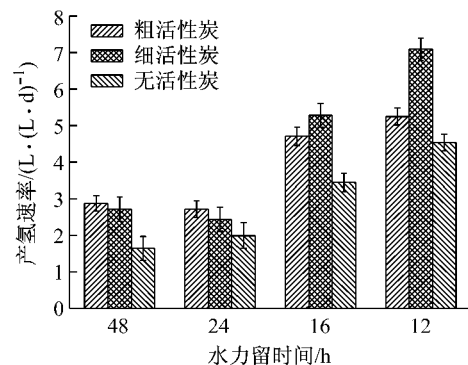


图 3 ASBR 中加载活性炭对产氢速率的影响

Fig.3 Influence of activated carbon amended ASBR on hydrogen producing rate

### 2.2 ASBR 中加载活性炭对溶解性代谢产物分布的影响

产氢菌在利用葡萄糖厌氧发酵产氢的同时伴随

产生了 VFA、乙醇等溶解性代谢产物(soluble metabolic products, SMP),溶解性代谢产物的产生量与反应器有机负荷、有机物在反应器内反应时间、微生物量以及微生物产氢性能等因素有关。不同 HRT 下 3 个 ASBR 反应器出水中溶解性代谢产物均主要以乙醇、乙酸、丙酸和正丁酸为主,乙酸和正丁酸之和占出水中总溶解性代谢产物的质量分数高达 90% 以上,其中正丁酸所占质量分数约为 46%~66%,是典型的丁酸型发酵。

HRT 为 24 h 时加载有粗、细活性炭的 2 个 ASBR 反应器出水中溶解性代谢产物的质量浓度分别达到(6 171±218)mg·L<sup>-1</sup>, (7 588±205) mg·L<sup>-1</sup>,与不添加活性炭载体的 ASBR 反应器(出水 SMP 为(4 490±307)mg·L<sup>-1</sup>)相比分别提高了 37%和 69%,其中乙酸和正丁酸质量浓度也相应提高(图 4)。Babu 等<sup>[7]</sup>在 28℃,HRT 为 24 h 时利用蔗糖发酵产氢对比生物膜和悬浮生长系统产氢效果,也发现生物膜系统产氢性能优于悬浮生长系统,前者产生的 VFA 量也更多。这可能是因为活性炭载体表面形成的生物膜增加了反应器内微生物量,更多的底物被转化成了溶解性代谢产物。ASBR 中加载细活性炭时出水中 SMP 质量浓度高于加载粗活性炭的反应器中的,相应氢气产率和产氢速率也较优,这可能是由于细活性炭比表面积更大,表面生物膜中微生物量更多的缘故。

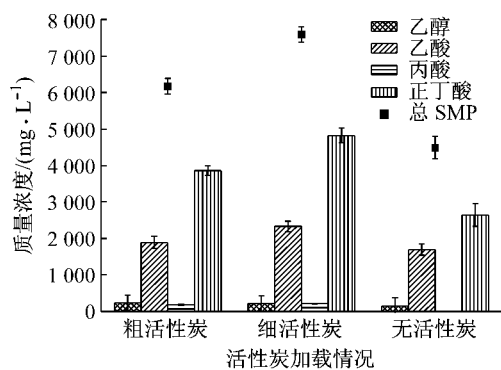
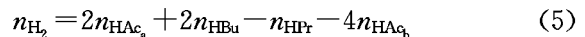
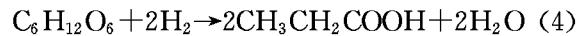
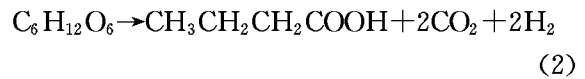
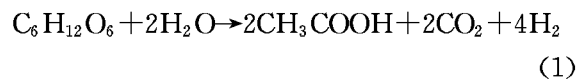


图 4 水力停留时间为 24 h 时 ASBR 中加载活性炭对出水溶解性代谢产物质量浓度的影响

Fig.4 Influence of activated carbon amended ASBR on SMP concentration in effluent for HRT 24 h

厌氧发酵产氢过程中产氢微生物把 1mol 葡萄糖降解转化为乙酸和正丁酸分别可以得到 4 mol 和 2 mol 氢气(式(1)、式(2)),代谢产物为乙酸时理论上可以产生更多的氢气。然而有研究<sup>[8]</sup>表明在接种混合菌种的反应器中氢气产生量与乙酸的产生量呈负相关而与正丁酸的产生量呈正相关。这可能是由

于产氢反应器中部分乙酸通过同型产乙酸作用生成,其过程中伴随着氢气的消耗(式 3)。



式中: $n_{H_2}$ 为厌氧发酵产生的氢气的物质的量; $n_{HAc_a}$ 为通过式(1)途径产生的乙酸的物质的量; $n_{HAc_b}$ 为通过式(3)途径产生的乙酸的物质的量; $n_{HP}$ 和  $n_{HBu}$ 分别为产生的丙酸和丁酸的物质的量。

由式(5)可以计算得 HRT 为 24 h 时 3 个 ASBR 反应器出水乙酸中同型产乙酸所占总乙酸的质量分数(表 2)。Shin 等<sup>[9]</sup>研究在 35℃条件下利用 ASBR 反应器发酵淀粉产氢,发现 HRT 为 4~18h 时出水中同型产乙酸占总乙酸质量分数为 63.4%~51.0%,与本试验相近。添加粗、细活性炭的 2 个 ASBR 反应器中同型产乙酸占总乙酸的质量分数分别为 46.98%和 46.45%,均高于无活性炭添加时的质量分数 41.21%,表明活性炭在增加反应器污泥龄的同时也可能有利于世代周期较长的同型产乙酸菌的生长。然而添加活性炭的 ASBR 反应器中总溶解性代谢产物质量浓度分别为(6 171±218)mg·L<sup>-1</sup>, (7 588±205)mg·L<sup>-1</sup>,远高于不添加活性炭时的(4 490±307)mg·L<sup>-1</sup>;此外加载活性炭时出水中正丁酸占总溶解性代谢产物的质量分数则分别达到 62.55%±0.02%,63.53%±0.03%,均高于不加活性炭时正丁酸的质量分数 58.80%±0.07%。因此,虽然加载活性炭时 ASBR 中同型产乙酸较多,但反应器氢气产率仍然高于不加载活性炭的反应器中的。

表 2 水力停留时间为 24 h 时 ASBR 出水乙酸情况  
Tab.2 Portion of acetate produced by homoacetogens and butyrate to acetate ratio in ASBR effluent for HRT 24 h

活性炭加载情况	同型产乙酸占总乙酸质量分数/%	丁酸与乙酸物质的量之比
粗活性炭	46.98	1.39±0.13
细活性炭	46.45	1.41±0.07
无活性炭	41.21	1.06±0.10

由于产氢反应器中部分乙酸的生成伴随着氢气的消耗,丁酸与乙酸物质的量比(B/A)常被用来表征底物代谢途径和系统产氢性能的优劣,其比值越

大氢气产率越高<sup>[10]</sup>. HRT 为 24 h 时加载粗、细活性炭的 2 个 ASBR 反应器中 B/A(表 2)分别为  $1.39 \pm 0.13$ ,  $1.41 \pm 0.07$ , 均高于不加载活性炭时的 B/A ( $1.06 \pm 0.10$ ), 进一步表明添加活性炭生物载体在一定程度上提高了 ASBR 系统产氢性能.

不同 HRT 下添加活性炭的 2 个反应器中均有丙酸生成, 且添加细活性炭时丙酸质量浓度比添加粗活性炭时高, 这表明活性炭载体在富集产氢菌的同时也有利于以丙酸为代谢产物的微生物的生长. Chang 等<sup>[11]</sup>在 35℃ 以蔗糖为基质厌氧产氢, 也发现填充有活性炭载体的固定床出水中丙酸质量浓度高于悬浮生长系统. 氢气可以被直接用来形成丙酸(式(4)), 因此通常认为丙酸的产生会降低氢气产率<sup>[5]</sup>, 然而本试验中出水代谢产物以正丁酸和乙酸为主, 丙酸只占很小比例, 并没有导致氢气产率明显下降.

相同 HRT 下加载活性炭的 ASBR 反应器产气组分、氢气产率、出水 pH 值波动, 代谢产物分布以及同型产乙酸占总乙酸质量分数均与不添加活性炭的反应器不同, 表明添加活性炭载体可能还改变了反应器内微生物的种群结构和产氢性能. Wu 等<sup>[12]</sup>以  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖溶液为基质分别利用 CSTR 反应器和添加有粉末活性炭载体的 AGSB (agitated granular sludge bed) 反应器中温 (40℃) 厌氧产氢, 发现活性炭在诱导产生颗粒污泥提高反应器内微生物量的同时还改变了产氢微生物的种群, CSTR 反应器中优势产氢菌为 *C. ramosum* 和 *C. indolis*, 而 AGSB 反应器中微生物种群结构变得更加复杂, 其中 *C. pasteurianum*, *K. oxytoca* 和 *Streptococcus* sp 占主导.

### 2.3 HRT 对葡萄糖厌氧发酵产氢的影响

HRT 由 48 h 缩短至 24 h 时加载细活性炭的 ASBR 反应器氢气产率由  $(2.18 \pm 0.27) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  急剧降低至  $(1.37 \pm 0.10) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  (图 3), 这可能是因为缩短 HRT 导致反应器内污泥量剧减, 悬浮生长的产氢微生物相应减少, 致使系统产氢能力下降; 此外, 较高的有机负荷超出了产氢微生物的转化利用能力, 进水中葡萄糖利用不彻底<sup>[13]</sup>. HRT 由 48 h 缩短至 24 h, 出水中溶解性碳水化合物质量浓度从  $1.16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  升高至  $3.32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 继续缩短 HRT 至 16 h 和 12 h, 出水中溶解性碳水化合物质量浓度变化不大, 分别为  $2.99, 2.98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氢气产率也仅在  $(1.41 \pm 0.07) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  至  $(1.42 \pm 0.03) \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  范围内微小波动. 这是由于随着运行时间的增长反应器内不易沉降的污泥逐渐随出水冲出, 污泥

沉降性能趋于稳定, HRT 由 24 h 缩短至 12 h 过程中反应器内污泥量随着 HRT 变化较小.

由于进水中葡萄糖质量浓度 ( $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 一定, 缩短 HRT 意味着反应器有机负荷逐渐升高. 然而 HRT 由 48 h 缩短至 24 h 时, ASBR 反应器由于底物转化利用不彻底导致氢气产率低, 产氢速率变化并不大. 继续缩短 HRT 至 12 h 时, 产氢速率由  $(2.44 \pm 0.33) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  逐步提高至  $(7.09 \pm 0.31) \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ . 这可能是因为随着 HRT 的缩短, 反应器有机负荷逐步提高, 且代谢产物在反应器内滞留时间缩短, 产氢反应动力学上更加有利<sup>[5]</sup>. HRT 较长时, 酸性液相末端发酵产物在系统内的滞留时间长, 当进水有机物质量浓度较高时, 就会造成酸性物质的大量积累, 使得反应系统 pH 值较低, 从而抑制微生物的生物活性. HRT 由 48 h 逐步缩短到 12 h, 3 个 ASBR 反应器出水 pH 值由 4.8 逐步升高到 5.5 左右 (这一范围被认为较适宜厌氧产氢<sup>[14]</sup>), 这也在一定程度上促进了产氢速率的提高. 整体而言, 随着有机负荷提高, 产氢速率提高而氢气产率下降, 文献<sup>[15]</sup>在 35℃ 条件下以蔗糖为基质发酵产氢, 文献<sup>[16]</sup>在 30℃ 以葡萄糖为基质发酵产氢也得到了类似的试验结果(表 3). 文献<sup>[17]</sup>利用自主研发的连续搅拌厌氧反应器 (CSABR) 在 40℃ 发酵蔗糖产氢, OLR 由  $40 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  提高至  $120 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  (HRT 由 6 h 逐步缩短至 2 h), 氢气产率变化不大 ( $0.92 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  至  $1.05 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 而产氢速率由  $5.04 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  提高至  $14.55 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ . 继续提高 OLR 至  $240 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  (缩短 HRT 至 1 h), 反应器内生物量 (以 VSS 计) 由  $4.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  急剧降低至  $3.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氢气产率和产氢速率也分别降低至  $0.43 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $11.52 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ .

HRT 由 48 h 缩短至 24 h, 加载细活性炭 ASBR 出水中总 SMP 质量浓度降低(图 5), 这可能是因为随着 HRT 缩短, 系统中微生物量随着污泥流失而减少, 且 HRT 降低反应时间相应缩短, 底物转化利用不充分; 与此相对应, 系统氢气产率急剧降低. HRT 由 24 h 缩短至 16 h 出水 SMP 质量浓度分别由  $7588 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  略微提高至  $8314 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 继续缩短 HRT 至 12 h, 出水 SMP 质量浓度降低至  $6310 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 然而 HRT 由 24 h 缩短至 12 h 过程中, 加载细活性炭 ASBR 反应器氢气产率变化并不大, 这可能是由于不同 HRT 下同型产乙酸菌代谢程度不同. HRT 为 24 h 和 16 h 时, 加载细活性炭 ASBR 反

表 3 不同条件下发酵纯基质产氢效果对比  
Tab.3 Fermentative hydrogen production from pure substrates for different HRTs

反应器类型	接种污泥	底物	有机负荷/ (g · (L · d) <sup>-1</sup> )	温度/ ℃	pH 值	产氢速率/ (L · (L · d) <sup>-1</sup> )	氢气产率/ (mol · mol <sup>-1</sup> )	数据来源
CSABR	剩余活性污泥	蔗糖	40	40	6.6	5.04	0.92	文献[15]
			60			7.68	1.09	
			120			14.88	1.05	
			240			11.52	0.43	
CSTR	农业土壤	葡萄糖	6	30	5.5	2.80	1.90	文献[16]
			12			3.50	2.50	
			18			5.30	2.40	
			24			6.00	2.20	
CSTR	厌氧消化污泥	蔗糖	22	35	5.2	4.40	1.65	文献[17]
			45			6.80	1.30	
			86			12.10	1.15	
			11			2.72	2.18	
ASBR(加载 细活性炭)	中温 UASB 产 甲烷污泥	葡萄糖	21	60	6.0	2.44	1.37	本文
			31			5.28	1.41	
			43			7.09	1.42	
			43			7.09	1.42	

反应器同型产乙酸质量浓度分别为 1 083 和 1 277 mg · L<sup>-1</sup>, 缩短 HRT 至 12 h 这一质量浓度急剧降低至 708 mg · L<sup>-1</sup>, 由于出水中一部分乙酸的生成伴随着氢气的消耗, 虽然 HRT 为 16 h 时出水 SMP 质量浓度较高, 但氢气产率相比 HRT 为 24 h 和 12 h 相差不大. HRT 由 24 h 缩短至 12 h, 同型产乙酸占总乙酸质量分数由 46.44% 缩短至 38.59%, 表明较短的 HRT 会对同型产乙酸菌的代谢产生抑制. HRT 为 48 h 时 ASBR 出水中未检测到乙醇的存在; 缩短 HRT, 反应器中有乙醇产生, 这表明较短的 HRT 条件有利于乙醇的生成.

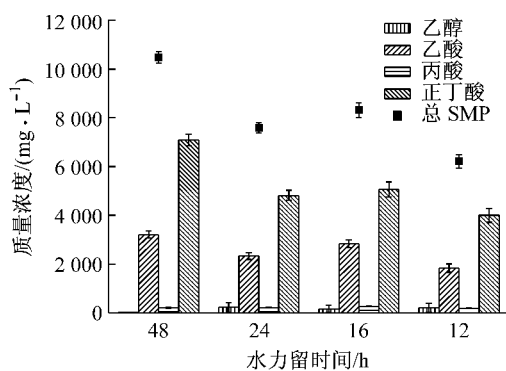


图 5 水力停留时间对加载细活性炭 ASBR 出水溶解性代谢产物质量浓度的影响  
Fig.5 Influence of HRT on SMP concentration in smaller size activated carbon amended ASBR

### 3 结 论

(1) 向 ASBR 中添加活性炭载体能使系统运行

更加稳定, 出水 pH 值和每周周期产氢体积波动较小.

(2) 添加活性炭可以提高 ASBR 系统氢气产率和产氢速率. HRT 为 48, 24, 16, 12 h 时细活性炭的添加使得 ASBR 反应器氢气产率分别提高 65%, 63%, 54%, 56%. HRT 为 12 h 时添加细活性炭的 ASBR 产氢速率达到最大 (7.09 ± 0.31) L · (L · d)<sup>-1</sup>, 相应的氢气产率为 (1.42 ± 0.03) mol · mol<sup>-1</sup>.

(3) HRT 由 48 h 缩短至 24 h, 3 个 ASBR 反应器产氢速率变化不大, 然而氢气产率急剧降低. HRT 由 24 h 缩短至 12 h 时, 3 个 ASBR 反应器氢气产率变化不大, 产氢速率分别由 (2.72 ± 0.23) L · (L · d)<sup>-1</sup>, (2.44 ± 0.33) L · (L · d)<sup>-1</sup>, (1.99 ± 0.35) L · (L · d)<sup>-1</sup> 逐步提高至 (5.25 ± 0.23) L · (L · d)<sup>-1</sup>, (7.09 ± 0.31) L · (L · d)<sup>-1</sup>, (4.54 ± 0.23) L · (L · d)<sup>-1</sup>. 在利用高浓度有机废水厌氧产氢实际工程中, 较短的 HRT 和较高的产氢速率意味着较小的反应器体积和占地以及较高的能量产出, 进而具有较高的经济效益. 综合考虑发酵产氢技术效益和经济效益, HRT 为 12 h 较优.

(4) 主要代谢产物为乙醇、乙酸、丙酸和正丁酸, 其中乙酸和正丁酸占出水 SMP 的质量分数分别高达 30%~34% 和 46%~66%, 是典型的丁酸型发酵. 添加活性炭载体可以提高 ASBR 反应器出水溶解性代谢产物质量浓度. 缩短 HRT, 3 个 ASBR 出水中 SMP 质量浓度均降低.

### 参考文献:

[1] 李玉友, 褚春风, 堆洋平. 厌氧发酵生物制氢微生物及工艺开

- 发的研究进展[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8): 1569.
- LI Yuyou, CHU Chunfeng, AKUTSU Yohei. Bacterial community and process development for anaerobic hydrogen fermentation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(8): 1569.
- [2] Show K Y, Zhang Z P, Tay J H, et al. Critical assessment of anaerobic processes for continuous biohydrogen production from organic wastewater [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(24): 13350.
- [3] Mohan S V. Harnessing of biohydrogen from wastewater treatment using mixed fermentative consortia: Process evaluation towards optimization [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(17): 7460.
- [4] Shin H S, Arooj M F, Han S K, et al. Sludge characteristics in anaerobic SBR system producing hydrogen gas [J]. *Water Research*, 2007, 41(6): 1177.
- [5] Ren N Q, Tang J, Liu B F, et al. Biological hydrogen production in continuous stirred tank reactor systems with suspended and attached microbial growth [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2807.
- [6] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(11/12): 1339.
- [7] Babu V L, Mohan S V, Sarma P N. Influence of reactor configuration on fermentative hydrogen production during wastewater treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(8): 3305.
- [8] Kim S H, Han S K, Shin H S. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(1): 199.
- [9] Shin H S, Arooj M F, Han S K, et al. Continuous biohydrogen production in a CSTR using starch as a substrate [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(13): 3289.
- [10] Saraphirom P, Reungsang A. Biological hydrogen production from sweet sorghum syrup by mixed cultures using an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8765.
- [11] Chang J S, Lee K S, Lin P J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(11/12): 1167.
- [12] WU S Y, HUNG C H, LIN C Y, et al. HRT-dependent hydrogen production and bacterial community structure of mixed anaerobic microflora in suspended, granular and immobilized sludge systems using glucose as the carbon substrate [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(5): 1542.
- [13] Lin C N, Wu S Y, Chang J S, et al. Biohydrogen production in a three-phase fluidized bed bioreactor using sewage sludge immobilized by ethylene-vinyl acetate copolymer [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(13): 3298.
- [14] Luo G, Xie L, Zou Z H, et al. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(12): 3710.
- [15] Wu S Y, Huang C H, Lin C N, et al. Fermentative hydrogen production and bacterial community structure in high-rate anaerobic bioreactors containing silicone-immobilized and self-flocculated sludge [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 93(5): 934.
- [16] Van Ginkel S W, Logan B. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading [J]. *Water Research*, 2005, 39(16): 3819.
- [17] Kyazze G, Martinez-perez N, Dinsdale R, et al. Influence of substrate concentration on the stability and yield of continuous biohydrogen production [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 93(5): 971.