

# F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响

李标<sup>1,2</sup>, 孔晓英<sup>1</sup>, 李连华<sup>1</sup>, 李颖<sup>1</sup>, 袁振宏<sup>1</sup>, 孙永明<sup>1\*</sup>, 吕鹏梅<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 苏州 215123)

**摘要:** 通过中温半连续厌氧消化实验, 考察了果蔬垃圾在不同食微比(0.5、0.75、1.0 和 1.5) 及不同水力停留时间(2、3 和 4 d) 下的产氢性能。结果表明, 当食微比较低(0.5 和 0.75) 时, 各水力停留时间下均不适宜连续产氢, 且在水力停留时间为 3 d 和 4 d 时容易产生大量甲烷; 当食微比较高(1.0 和 1.5) 时, 可以实现稳定连续产氢, 发酵过程中几乎无甲烷产生。当食微比及水力停留时间分别为 1.0 及 3 d 时可获得最佳连续产氢效率, 其最高容积产氢量和平均容积产氢量分别为 451 mL·(L·d)<sup>-1</sup> 和 (186 ± 29) mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 最高挥发性固体产氢率和平均挥发性固体产氢率(以 VS 计) 分别为 133 mL·g<sup>-1</sup> 和 (27 ± 5) mL·g<sup>-1</sup>, 氢气含量可达 20% ~ 30%。

**关键词:** 果蔬垃圾; 食微比; 水力停留时间; 氢气; 甲烷

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4882-07 DOI: 10.13227/j.hjcx.201702091

## Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste

LI Biao<sup>1,2</sup>, KONG Xiao-ying<sup>1</sup>, LI Lian-hua<sup>1</sup>, LI Ying<sup>1</sup>, YUAN Zhen-hong<sup>1</sup>, SUN Yong-ming<sup>1\*</sup>, LÜ Peng-mei<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** Semi-continuous biogas production from fruit and vegetable waste by medium temperature anaerobic fermentation was conducted. Hydrogen production under different food-microorganism ratios (F/M 0.5, 0.75, 1.0, 1.5) and hydraulic retention times (HRT) (2, 3, 4 d) were investigated. The results show that in the case of a smaller F/M values (0.5 and 0.75), not all HRT stages were conducive to the continuous production of hydrogen, however, they were conducive to producing methane, especially when HRT was 3 or 4 d. Continuous hydrogen production was viable when the F/M ration was relatively higher (1.0 and 1.5), however, this was not conducive to the production of methane, with almost no methane production detected in this process. A F/M of 1.0 and a HRT of 3 d provided the best conditions for continuous hydrogen production from fruit and vegetable waste. Meanwhile, the highest and average daily volume of hydrogen production were 451.2 mL·(L·d)<sup>-1</sup> and (186 ± 29) mL·(L·d)<sup>-1</sup> respectively, whereas the highest and average hydrogen production rate of volatile solids were 133 mL·g<sup>-1</sup> and (27 ± 5) mL·g<sup>-1</sup> respectively. The hydrogen content was 20% ~ 30%.

**Key words:** fruit and vegetable waste; food-microorganism ration(F/M); hydraulic retention time; hydrogen; methane

果蔬垃圾因其含水量大、有机成分含量高、易腐烂等特点, 已成为人居环境的重要威胁之一。据国家统计局统计, 2010 ~ 2015 年我国每年的水果和蔬菜总产量为 8.5 ~ 10.5 亿 t<sup>[1]</sup>, 按其中有 20% ~ 30% 的部分被丢弃变成垃圾计算<sup>[2]</sup>, 每年的果蔬垃圾总量约为 1.7 ~ 3.0 亿 t。由于氢气是最理想的清洁能源, 通过厌氧发酵制备氢气对于资源有效利用和减少环境污染具有重要意义。

微生物的种类和数量对发酵产物有显著影响, 由于氢营养型产甲烷菌的存在, 在厌氧发酵酸化过程中产生的氢气会被氢营养型产甲烷菌作为基质消耗, 产生较多甲烷, 降低发酵系统的产氢效率, 因此许多学者对于如何抑制产甲烷活性展开了研究。

目前最主要的方法是通过预处理达到筛选产氢

菌种、抑制或杀灭产甲烷菌的目的, 其中报道的最经济有效的方法是热处理。但也有研究证实, 热处理并不能完全抑制氢营养型产甲烷菌的活性, 如 Oh 等<sup>[3]</sup>发现一些同质醋酸菌能耐受热处理, 在发酵过程中消耗氢气产生乙酸。通过提高热处理温度和延长处理时间也不能明显提高氢气产量, 如 Wang 等<sup>[4]</sup>发现热处理的温度并非越高越好, 昌盛等<sup>[5]</sup>指出延长处理时间对提高产氢量的影响亦不大, 且提高温度和延长处理时间还会增加能耗和大批量处理难度。因此, 寻找

收稿日期: 2017-02-17; 修订日期: 2017-05-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD21B03); 中国科学院技术服务网络计划项目(KFJ-Ew-STS-138); 广东省科技计划项目(2015B020215011)

作者简介: 李标(1990-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质能高效转化, E-mail: lbzgd@mail.ustc.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: sunym@ms.giec.ac.cn

更经济有效的方法抑制产甲烷活性,对于提高厌氧发酵产氢效率和稳定性具有重要的意义。

有研究发现,通过调控环境因子如 pH 值、水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)和食微比(food-microorganism ratio, F/M)等,可以起到抑制产甲烷活性的作用。如李建政等<sup>[6]</sup>证实,采用逐级降低 pH 值的方式,将 pH 值从 6.5~7.2 降低为 4.0~5.0,可以使具有显著产甲烷特征的厌氧发酵系统转变至产氢系统。Moreno-Andrade 等<sup>[7]</sup>和 Chen 等<sup>[8]</sup>指出,较短的 HRT 有利于提高氢气的生成速度和减少甲烷的产生。Dareioti 等<sup>[9]</sup>在研究 HRT 对牛粪和工业废水共发酵的影响时发现, HRT 较长时在酸化阶段会产生甲烷,缩短 HRT 后未检出甲烷产生。Zhu 等<sup>[10]</sup>报道了当 HRT 小于 24 h 时,甲烷的产量为零,因为在这种条件下,产甲烷菌流失的很快,不适宜生长。

因此,本文通过中温半连续厌氧发酵实验,考察了果蔬垃圾在不同 F/M 及 HRT 下的产氢性能和产甲烷情况,得出适宜果蔬垃圾连续产氢的最佳 F/M 与 HRT 条件,以期为进一步提高其连续产氢效率提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

果蔬垃圾采自广州市天河区长湴菜市场,经破碎机破碎成浆后待用,其总固体含量(total solid, TS)为 8.94%,挥发性固体含量(volatil solid, VS)为 8.20%,碳氮比(carbon-nitrogen ratio, C/N)为 13.95。原始接种物取自实验室以葡萄糖等为基质的 CSTR 反应器,经孔径为 1 mm 的筛网过滤后的滤液在 100℃ 下煮沸 15 min<sup>[11]</sup>,自然冷却后作为产氢接种物。产氢接种物的 pH 值、挥发性脂肪酸(volatil fatty acids, VFAs)和 VS 分别为 9.5、490 mg·L<sup>-1</sup>和 0.85%。

### 1.2 实验装置

采用 500 mL 血清瓶作为发酵反应器(有效体积 500 mL),血清瓶顶端橡胶塞设有一个进出料口,用气体采集袋采集气体,反应器置于恒温(37℃±1℃)水浴锅中,具体见图 1。

### 1.3 实验方法

本实验共设置 4 个反应器:1、2、3 和 4 号,分别按 F/M 为 0.5、0.75、1.0 和 1.5 半连续运行,即每天进出料一次,保持总发酵体积不变(500 mL),相应地有机负荷(organic loading rate, OLR,以 VS

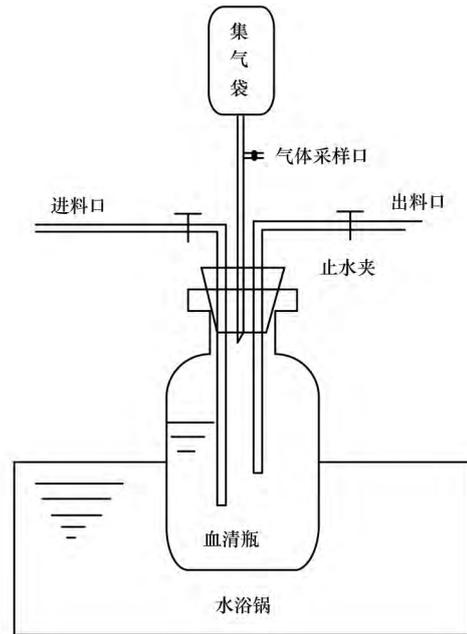


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus

计,下同)分别为 3.4、5.1、6.8 和 10.2 g·(L·d)<sup>-1</sup>。其中 F/M 按原料与接种物的挥发性固体比(VS/VS)计算。A 组实验均接种经煮沸后的产氢接种物,加入产氢接种物既可以增加发酵系统中的产氢菌数量,又可以调节发酵液 pH 值使之不逐渐降低,接种后均通过 2 mol·L<sup>-1</sup> HCl 调节初始 pH 为 6.0,通入高纯氮气驱出反应器上层空气。根据各反应器的运行情况,通过相应的进出料量调节不同的 HRT。每个 HRT 阶段达到稳定时再运行 5~6 个 HRT 周期,具体操作见表 1。定期监测产气量、气体成分、VFAs 和 pH 值等。

表 1 厌氧发酵过程中各阶段的 OLR 与 HRT 情况  
Table 1 Organic loading rate and hydraulic retention time during the anaerobic digestion processes

反应器编号	F/M	运行时间 /d	OLR /g·(L·d) <sup>-1</sup>	HRT/d
1	0.5	0~28	3.4	2
		29~45		3
		46~60		4
2	0.75	0~28	5.1	2
		29~54		3
		55~75		4
3	1.0	0~11	6.8	2
		12~35		1.5
		36~62		3
4	1.5	63~93	10.2	4
		0~11		2
		12~35		1.25
		36~67		3
		68~85		4

## 1.4 分析方法

TS、VS 采用标准方法测定<sup>[12]</sup>；原料的元素组成 C、H、O、N 采用 Vario EL 元素分析仪(德国 elementar 公司)测定；pH 值采用梅特勒-托利多 PE28 型 pH 计测定；挥发性有机酸的测定(乳酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等) , 采样后离心(10 000 r·min<sup>-1</sup>, 10 min) , 取上清液过滤(0.22 μm 聚醚砜过滤器)后采用 Waters e2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)测定, 色谱柱型号 Shodex KC-811, 柱温 50℃, 流动相为 0.1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 流速 0.5 mL·min<sup>-1</sup>；气体成分(H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>)采用岛津 GC-2014 型高效气相色谱仪(日本岛津公司)测定, 色谱柱型号 Porapak Q, TCD 检测器, 载气为 Ar, 检测器和进样口温度分别为 120℃和 100℃, 柱箱温度为 50℃. 产气体积通过气体采集袋收集后采用带刻度的医用注射器抽取测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧发酵产气性能

F/M 为 0.5 时, 各 HRT 阶段的产气性能见图 2. 当 HRT 为 2 d 时系统产氢不稳定, 在前 9 d 的平均容积产氢量为 (104 ± 95) mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 混合气中氢气的体积分数为 20% ~ 60%, 未检出甲烷; 从第 10 d 开始产氢量下降为零, 这说明, 在较高的 pH 值条件下不适宜产氢. 当 HRT 为 3 d 时, 仍未检出有氢气产生, 但甲烷的体积分数逐渐升高, 最高时可达 74%, 说明此阶段氢气可能被氢营养型产甲烷菌利用转化为甲烷. 为了灭活系统中的氢营养型产甲烷菌, 使系统重新产氢, 将反应器内发酵液采用 100℃ 煮沸 15 min, 并调整 HRT 为 4 d 继续运行, 结果显示系统仍以产甲烷为主, 且甲烷产量逐渐增大至约

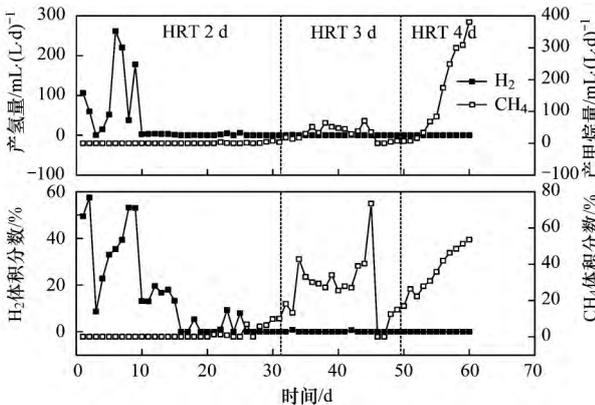


图 2 F/M 为 0.5 时的产气性能

Fig. 2 Biogas production during the anaerobic digestion processes when the F/M was 0.5

400 mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 甲烷体积分数最高可达 54%, 且未检出氢气.

F/M 为 0.75 时, 各 HRT 阶段的产气性能见图 3. 当 HRT 为 2 d 时系统产氢不稳定, 只在前 10 d 有较多氢气产生, 平均容积产氢量为 (124 ± 111) mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 氢气体积分数在 20% ~ 60% 之间, 无甲烷产生; 从第 11 d 开始产氢量明显下降直至完全停止, 主要是因为此时 pH 值下降较低. 当 HRT 为 3 d 时只在第 36 ~ 42 d 有少量氢气产生, 随后甲烷产量和体积分数逐渐升高, 最高时分别达到 304 mL·(L·d)<sup>-1</sup>和 47%. 当 HRT 为 4 d 时, 为了灭活系统中的氢营养型产甲烷菌, 使系统重新产氢, 将反应器内发酵液采用 100℃ 煮沸 15 min, 甲烷产量也因此第 55 d 降为零, 但随后又逐渐增大至约 300 mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 仍未检出有氢气产生. 以上讨论说明, 当 F/M 为 0.5 和 0.75 时, HRT 为 2、3 和 4 d 皆不适宜连续产氢, 且在 3 d 和 4 d 时, 容易产生大量甲烷.

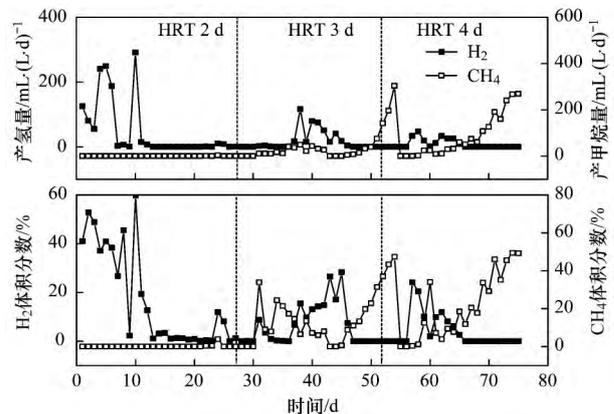


图 3 F/M 为 0.75 时的产气性能

Fig. 3 Biogas production during the anaerobic digestion processes when the F/M was 0.75

F/M 为 1.0 时, 各 HRT 阶段的产气性能见图 4. 当 HRT 为 2 d 时, 只在第 1 d 有 103 mL·(L·d)<sup>-1</sup>的氢气产生, 主要是由于 pH 值迅速下降至 4.5 以下导致, 产氢停止. 当 HRT 为 1.5 d 时, 在第 16 ~ 22 d 平均产氢量为 (128 ± 114) mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 氢气含量越来越少, 之后不产氢. 当调节 HRT 为 3 d 后, 从第 37 d 开始, 产氢量缓慢增加, 至第 46 d 时产氢量最高达 451 mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 之后产氢量稳定在 180 mL·(L·d)<sup>-1</sup>左右, 稳定运行 6 个 HRT 周期, 平均产氢量为 (186 ± 29) mL·(L·d)<sup>-1</sup>, 氢气体积分数为 20% ~ 30%, 此过程无甲烷产生. 当 HRT 延长为 4 d 时, pH 值从 5.5 降至 3.5 以下, 产氢停止.

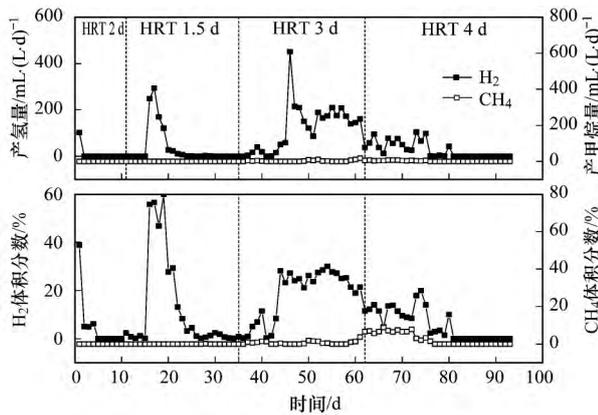


图4 F/M 为 1.0 时的产气性能

Fig. 4 Biogas production during the anaerobic digestion processes when F/M was 1.0

F/M 为 1.5 时,各 HRT 阶段的产气性能见图 5. HRT 为 2 d 时,只在第 1 d 有少量氢气产生,也是由于 pH 值的迅速下降所致. HRT 为 1.25 d 时,几乎检测不到氢气. 当 HRT 为 3 d 时,产氢效果最好,在第 49 ~ 67 d 的 6 个 HRT 周期内稳定运行,平均产氢量为  $(176 \pm 54) \text{ mL} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ,最高产氢量为  $610 \text{ mL} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ,氢气体积分数为 10% ~ 36%. 当 HRT 为 4 d 时,经过 4 d,产氢量下降至  $60 \text{ mL} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ,直至完全停止产气,主要是由于 VFAs 的迅速累积,使 pH 值下降至太低所致. 以上结果表明,当 F/M 为 1.0 和 1.5 时,不适宜产甲烷,产甲烷活性被抑制,且在 HRT 为 3 d 时可实现连续稳定产氢.

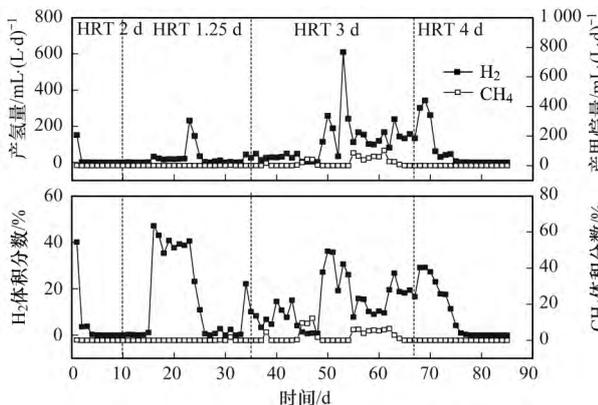


图5 F/M 为 1.5 时的产气性能

Fig. 5 Biogas production during the anaerobic digestion processes when the F/M was 1.5

4 组实验在各 HRT 阶段的平均产气量和产气率见表 2. 当 F/M 为 0.5 和 0.75 时,容积产甲烷量较高,尤其是在 HRT 为 3 d 和 4 d 时. 虽然在 HRT 为 2 d 时有较高的产氢量,但系统只在前几天有氢气产生且不稳定,故在 HRT 为 2、3 和 4 d 时均不

宜连续产氢,主要是因为: ①进入反应器的底物太少,微生物可利用的营养物质较少,产氢较少; ②随着 pH 值的升高,产氢过程开始向产甲烷过程转变,氢气被作为基质消耗,尤其是在 HRT 为 3 d 和 4 d 时. 当 F/M 为 1.0 和 1.5 时,全过程几乎不产甲烷,主要是因为: ①F/M 较高使进料较多,系统的 pH 值从一开始就保持较低水平,不适宜产甲烷; ②产甲烷菌的增殖速率较慢,需要保持较长的停留时间,当 HRT 较短(小于 3 d)时,产甲烷菌容易大量流失,而当 HRT 较长(4 d)时,系统 VFAs 积累,对甲烷菌有抑制作用. 此阶段可实现稳定连续产氢,其最佳 HRT 都为 3 d,实验结果与 Moreno-Andrade 的研究相似<sup>[7]</sup>,且 F/M 为 1.0 时的平均 VS 产氢率高于 F/M 为 1.5 时的产氢率. 但在 HRT 为 2 d 和 4 d 不宜产氢,主要是因为, HRT 较短,进入反应器中的有机成分较多,有机物水解速率较快,产生大量 VFAs,对系统产生抑制; HRT 较长,反应器内发酵液停留时间较长,产生的 VFAs 得不到及时排出,造成 VFAs 积累,使 pH 值迅速降低.

## 2.2 挥发性脂肪酸与产气性能分析

对 4 组发酵过程中 pH 值和 VFAs 的变化情况进行了定期监测,结果见图 6. 由 6(a) 可见,组 1 号在第 10 d 后氢气产量迅速下降,主要是因为系统总挥发性脂肪酸(total volatile fatty acids, TVFAs)质量浓度减少,使 pH 值升高至 6.0 以上,超过产氢菌的最佳范围(5.0 ~ 6.0)<sup>[13-15]</sup>,故产氢菌活性受抑制,而产甲烷菌的适宜 pH 值为 6.8 ~ 7.5,故产甲烷菌的活性也受到抑制. 在第 30 ~ 40 d, pH 值又降至 6.0 以下,但仍无氢气产生,而此阶段 TVFAs 质量浓度和甲烷体积分数均较高,因此推测可能是在发酵系统中存在耐酸性氢营养型产甲烷菌,氢气被作为产甲烷过程中的基质消耗. 当 HRT 为 4 d 时,反应开始向甲烷化过程转变,是因为在此 F/M 下进料量较少,有机物酸化未引起发酵液 pH 值明显下降,加之进料 pH 值较高(接种物 pH 值为 9.5),使反应器内 pH 值逐渐升高,抑制产氢菌活性而有利于产甲烷菌活性的增强.

由图 6(b) 可知,组 2 号由于 VFAs 的积累, pH 值迅速下降至 5.0 以下. 在第 1 ~ 10 d, VFAs 成分主要为乳酸、甲酸和乙酸,其中乳酸含量最高,占 50% 以上. 在第 20 ~ 40 d,未检出乳酸,乙酸、丙酸和丁酸的总含量占 90% 以上,其中乙酸含量高达 37% ~ 70%. 在第 50 ~ 60 d 有少量乳酸积累,但到第 70 d 之后未检出乳酸生成,此阶段甲烷产量的逐

表 2 平均产气量和平均产气率

Table 2 Average biogas production and average biogas production rates

反应器编号	F/M	HRT /d	容积产甲烷量 /mL·(L·d) <sup>-1</sup>	产甲烷率(以 VS 计) /mL·g <sup>-1</sup>	容积产氢量 /mL·(L·d) <sup>-1</sup>	产氢率(以 VS 计) /mL·g <sup>-1</sup>
1	0.5	2	0	0	34	10
		3	45	13	0	0
		4	309	91	0	0
2	0.75	2	0	0	46	9
		3	214	42	17	3
		4	234	46	10	2
3	1.0	2	0	0	12	2
		1.5	0	0	36	5
		3	3	0	186	27
		4	12	0	27	4
4	1.5	2	0	0	15	1
		1.25	0	0	25	2
		3	20	2	176	17
		4	0	0	64	6

渐升高是由于 TVFAs 质量浓度降低, pH 值上升至 6.0 以上所致.

组 3 号和组 4 号的 pH 值和 VFAs 的变化情况相似. 从第 1 d 开始 pH 值迅速降低至 4.5 以下, 产气停止, 到第 10 d 时降至 3.5 以下, 此时 TVFAs 的主要成分为乳酸和甲酸, 两者占比高达 90% 以上. 在第 20 ~ 70 d 内 TVFAs 浓度较低, pH 值稳定在 5.0 ~ 6.0 之间, 大量乳酸和甲酸被降解转化, 稳定产氢也发生在此阶段. 当 HRT 调整为 4 d 时, TVFAs 浓度又急剧增加, 可能是因为随着 HRT 的延长, 每天的出料减少, 使物料停留在反应器内的时间

变长, 酸化反应时间也相应的变长, 且产生的 VFAs 得不到及时的排出, 导致 VFAs 的快速积累, pH 值降至 3.5 以下, 产气停止, 此时 VFAs 的成分又以乳酸和甲酸为主, 占 TVFAs 的 74% ~ 88%.

综上所述, VFAs 和 pH 值的变化对厌氧发酵的产气性能有显著影响. 当 F/M 较低 (0.5 和 0.75) 时, pH 值容易升高, 使适宜产甲烷; 当 F/M 较高 (1.0 和 1.5) 时, 产生大量 VFAs (尤其是乳酸和甲酸), 使 pH 下降, 影响产氢和产甲烷效率.

### 2.3 乳酸与厌氧发酵产气性能分析

F/M 为 1.0 和 1.5 时, HRT 较短 (2 d) 或较长

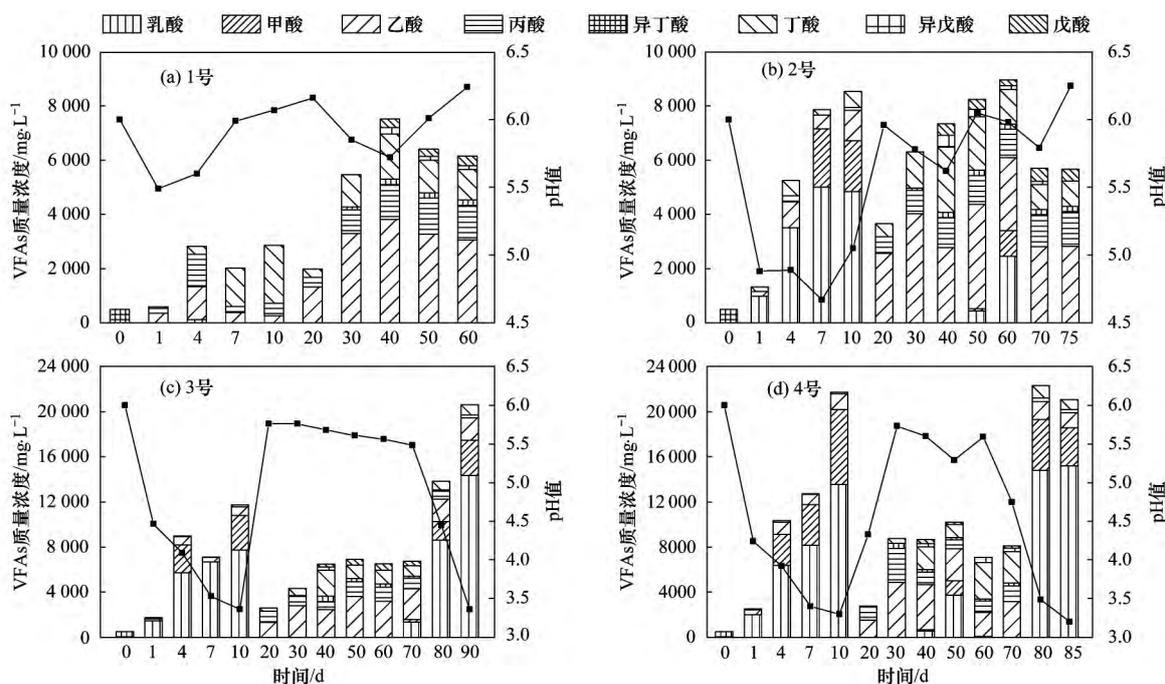


图 6 不同条件下发酵系统的 pH 值和 VFAs 质量浓度的变化情况

Fig. 6 Concentration of VFAs and pH values during the anaerobic digestion process

(4 d) 均会出现产气量急剧下降、pH 值迅速降低的现象。由图 6(c) 和图 6(d) 可见这主要是由于 VFAs 的快速累积所致,尤其是乳酸的累积,当乳酸质量浓度达到  $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时发酵系统没有氢气和甲烷产生;而当 HRT 为 3 d 时,乳酸质量浓度很低,产氢效果最好。由此可见,乳酸质量浓度对产氢率有显著影响。据报道,产乳酸菌分布广泛,常见于果蔬和餐厨垃圾的厌氧发酵体系中,其具有强抗酸能力,在 pH 值低于 5.0 时仍能生长<sup>[16-18]</sup>。为找出发酵产乳酸的原因,比较 4 组 F/M 在各 HRT 阶段的 pH 值可发现,当 F/M 为 0.5 时,全过程 pH 值均高于 5.5,几乎没有乳酸生成,而当 F/M 为 0.75、1.0 和 1.5 时,从第 1 d 开始 pH 值就分别下降至 4.8、4.5 和 4.2,产生大量乳酸,由此推测产生大量乳酸的主要原因是进入物料较多,产酸量大,pH 值较低的环境下不利于其他产酸菌的生长而有利于产乳酸菌的生长,产乳酸菌不断产出乳酸又会进一步降低环境 pH 值而杀死其他不耐酸的细菌,在后期 HRT 为 4d 时出现大量乳酸积累的原因也是如此。

F/M 为 1.0 和 1.5 时,各 HRT 阶段发酵液中乳酸质量浓度与产氢率随时间的变化曲线(图 7)。产氢率随着乳酸质量浓度的减小而增大,随着乳酸质量浓度的增大而减小。当 HRT 为 2 d 时,虽然乳酸质量浓度呈下降趋势,但因为反应开始时产生的大量 VFAs(主要是乳酸)已引起 pH 值迅速降低,且乳酸一直积累,pH 值难以恢复至正常范围内,故产氢率较小;当 HRT 为 3 d 时,乳酸质量浓度迅速降低,产氢率增大;当 HRT 为 4 d 时,乳酸质量浓度较高,快速积累导致产氢率迅速下降。而当 F/M 为 0.5 时,整个发酵过程中几乎没有乳酸生成,当 F/M 增加时才开始有较明显的出现,且随着 F/M 的增大而

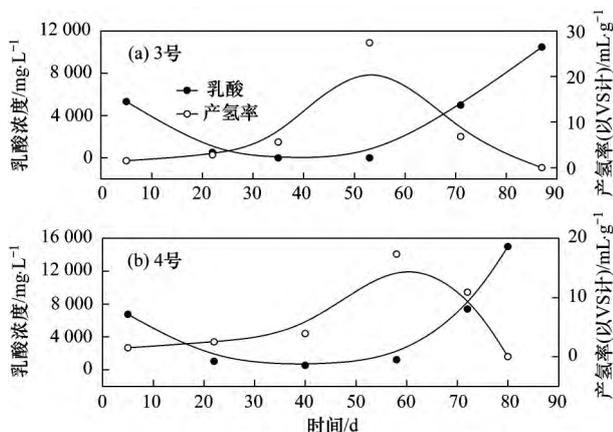


图 7 乳酸质量浓度与产氢率的变化

Fig. 7 Concentration of lactic acid and hydrogen yield during the anaerobic digestion process

增加。以上分析表明,F/M 为 1.0 和 1.5,HRT 为 2 d 和 4 d 时产氢效果不好的主要原因是 VFAs(主要是乳酸)的过度累积。

### 3 结论

(1) 当 F/M 为 0.5 和 0.75 时,HRT 为 2 d、3 d 和 4 d 皆不适宜连续产氢,且在 HRT 为 3 d 和 4 d 时有大量甲烷产生;当 F/M 为 1.0 和 1.5 时,通过调控 HRT 可以控制发酵过程几乎不产甲烷,实现稳定连续产氢。

(2) 当 F/M 及 HRT 分别为 1.0 及 3d 时产氢效率最高,其最高容积产氢量和平均容积产氢量分别为  $451\text{ mL}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  和  $(186 \pm 29)\text{ mL}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ,最高 VS 产氢率和平均 VS 产氢率分别为  $133\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $(27 \pm 5)\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,氢气体积分数可达 20%~30%。

(3) 当 F/M 为 1.0 和 1.5 时,在 HRT 较低(小于 3 d)或较高(4 d)时,因为挥发性有机酸(主要是乳酸)大量累积,会导致 pH 值过低不适宜连续产氢。

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 国家数据 [BD/OL]. <http://data.stats.gov.cn/>.
- [2] 孟颖,唐明跃,孙芳青,等. 餐厨、果蔬与鸡粪多元混合物料厌氧消化实验研究[J]. 中国沼气,2013,31(4): 12-16, 48.  
Meng Y, Tang M Y, Sun F Q, et al. Investigation on co-digestion of food waste, fruit & vegetable wastes, and chicken manure[J]. China Biogas, 2013, 31(4): 12-16, 48.
- [3] Oh S E, Van Ginkel S, Logan B E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(22): 5186-5190.
- [4] 王淑静,王占北,樊娟,等. 热处理程度对厌氧颗粒污泥发酵产氢性能的影响[J]. 中国给水排水,2016,32(13): 36-40.  
Wang S J, Wang Z B, Fan J, et al. Effect of different heat pretreatment times on fermentative hydrogen production from anaerobic granular sludge [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(13): 36-40.
- [5] 昌盛,李建政,刘枫,等. 不同热处理时间对污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境工程技术学报,2015,5(1): 7-12.  
Chang S, Li J Z, Liu F, et al. Effect of heat pretreatment time on seed sludge for fermentative hydrogen production [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(1): 7-12.
- [6] 李建政,苏晓煜,昌盛,等. pH 对发酵系统的产甲烷活性抑制及产氢强化[J]. 哈尔滨工业大学学报,2012,44(4): 63-66.  
Li J Z, Su X Y, Chang S, et al. Enhancement of the fermentative hydrogen production in a continuous-flow stirred tank reactor by decreasing pH to inhibit methanogenesis [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2012, 44(4): 63-66.
- [7] Moreno-Andrade I, Carrillo-Reyes J, Santiago S G, et al.

- Biohydrogen from food waste in a discontinuous process: effect of HRT and microbial community analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(48): 17246-17252.
- [8] Chen W H, Sung S, Chen S Y. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(1): 227-234.
- [9] Dareioti M A, Kornaros M. Effect of hydraulic retention time (HRT) on the anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes in a two-stage CSTR system[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **167**: 407-415.
- [10] Zhu J, Li Y C, Wu X, *et al.* Swine manure fermentation for hydrogen production[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(22): 5472-5477.
- [11] Gokfiliz P, Karapinar I. The effect of support particle type on thermophilic hydrogen production by immobilized batch dark fermentation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(4): 2553-2561.
- [12] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 536-538.
- [13] 刘常青, 张江山, 牛冬杰, 等. 初始 pH 对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. *环境科学*, 2008, **29**(9): 2628-2632.
- Liu C Q, Zhang J S, Niu D J, *et al.* Effects of initial pH on hydrogen production from acid pretreated municipal sludge[J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(9): 2628-2632.
- [14] Soo C S, Yap W S, Hon W M, *et al.* Improvement of hydrogen yield of ethanol-producing *Escherichia coli* recombinants in acidic conditions[J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2017, **26**: 27-32.
- [15] Veeravalli S S, Lalman J A, Chaganti S R, *et al.* Continuous hydrogen production using upflow anaerobic sludge blanket reactors: effect of organic loading rate on microbial dynamics and H<sub>2</sub> metabolism [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, **92**(3): 544-551.
- [16] 刘建国, 汪群慧, 王爽, 等. 餐厨垃圾乳酸发酵过程中的微生物多样性分析[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3236-3240.
- Liu J G, Wang Q H, Wang S, *et al.* Analysis of microbial community structure in lactic acid fermentation from kitchen waste [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3236-3240.
- [17] Shen D S, Yin J, Yu X Q, *et al.* Acidogenic fermentation characteristics of different types of protein-rich substrates in food waste to produce volatile fatty acids[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **227**: 125-132.
- [18] 戴晓虎, 于春晓, 李宁, 等. 有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 1144-1150.
- Dai X H, Yu C X, Li N, *et al.* Effects of organic loading rate on startup performance of anaerobic digestion with vinegar residues [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 1144-1150.