

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析·····	廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)
阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究·····	苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)
上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究·····	包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)
七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究·····	马娟娟, 李真 (2060)
冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究·····	宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)
大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价·····	徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)
深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征·····	王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)
表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析·····	孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)
桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程·····	唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)
汾河源区不同景观带水文过程研究·····	杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)
北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征·····	郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)
光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用·····	章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)
紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应·····	陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)
基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究·····	陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)
镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价·····	周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响·····	杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)
湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化·····	武晓飞, 李大鹏 (2164)
不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响·····	王尚, 李大鹏 (2171)
池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究·····	吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)
再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放·····	王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)
低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响·····	赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)
活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂·····	刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)
准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学·····	刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)
AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究·····	涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)
镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究·····	杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)
微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究·····	刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)
聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究·····	唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)
丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响·····	侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)
聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化·····	周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)
鄱阳湖持久性有机污染物 (POPs) 长距离传输潜力模拟·····	弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)
基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估·····	廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)
农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策·····	谭冰, 王铁宇, 李奇峰, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)
渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价·····	王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)
基于荧光传感器 Frex 的特性检测水质环境中生物毒性物质·····	赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)
对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放·····	张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)
基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育·····	赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)
酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究·····	刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)
河蚬 (<i>Corbicula fluminea</i>) 扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响·····	王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)
海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态·····	田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)
DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响·····	吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)
重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究·····	田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)
1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性·····	王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)
黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响·····	江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)
黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应·····	李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)
宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征·····	蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)
长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响·····	张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)
长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响·····	常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)
伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价·····	赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)
江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价·····	张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)
小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析·····	欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)
保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究·····	张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)
米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究·····	吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)
水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响·····	刘晓桦, 张洪, 李永峰 (2433)
《环境科学》征订启事 (2208)	
《环境科学》征稿简则 (2400)	
信息 (2084, 2200, 2229, 2391)	

水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响

刘晓烨, 张洪, 李永峰*

(东北林业大学生态研究中心, 哈尔滨 150040)

摘要: 水力停留时间(HRT)是厌氧生物制氢工艺的重要工程参数. 以红糖废水为底物, 研究了 HRT 对复合式厌氧折流板反应器(HABR)作为乙醇型发酵制氢系统产氢效能的影响. 结果表明, 在设定的 8~36 h 范围内的 5 个 HRT 中, 当 HRT 为 12 h 时, HABR 制氢系统的效果最佳, 产氢速率为 $13.86 \text{ mmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$, COD 去除率为 51.51%, 五格室的 pH 值在 4.22~4.47 之间, 液相主要产物为乙醇和乙酸, 第 1~5 格室乙醇和乙酸的比值分别为 1.90、1.94、1.80、1.77、1.91, 最佳能量生产为 $11.11 \text{ kJ} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$.

关键词: 生物制氢; 乙醇型发酵; HABR; HRT; 产氢能力

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2433-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.06.053

Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor

LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng

(Ecology Research Center, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Effect of hydraulic retention time (HRT) on bio-hydrogen production and operational stability of ethanol-type fermentation was investigated in a hybrid anaerobic baffled reactor (HABR) using brown sugar as substrate. The results showed that five HRTs were examined, ranging from 8 to 36 h. At a HRT of 12 h, the highest hydrogen production rate was achieved [$13.86 \text{ mmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$], with a COD remove rate of 51.51%, and the pH value of five compartments was between 4.22~4.47. The ethanol and acetate were the predominant metabolites. The ratios of ethanol and acetic acid from the 1st compartment to the 5th compartment were 1.90, 1.94, 1.80, 1.77 and 1.91, respectively. The results demonstrated that the best energy production rate was $11.11 \text{ kJ} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$, occurred at a HRT of 12 h.

Key words: bio-hydrogen production; ethanol type fermentation; hybrid anaerobic baffled reactor (HABR); hydraulic retention time (HRT); hydrogen production capacity

氢气作为一种新型清洁能源已吸引到全世界许多学者的瞩目,且逐渐成为能源行业的研究热点. 厌氧发酵生物制方式以其不受光照时间限制、比产氢速率高、可利用的底物范围广、并能去除有机污染物等优点更具有应用于工业生产的潜力^[1~4].

乙醇型发酵被认为是产氢发酵类型中的最佳选择^[5~8]. 作为研究厌氧生物制氢的反应器多以连续流搅拌槽式反应器(CSTR)为主^[9],而对 HABR 作为对象的研究还比较少. 该反应器的优势在于能够纵向分离微生物分解代谢作用,以及具有良好的生物固体的截留能力、抗水力及有机负荷冲击能力强等^[10~12].

厌氧发酵制氢研究的影响因素有很多,如 HRT、pH 值、温度、碱度、有机负荷等,其中 HRT 是重要的工程控制手段之一^[13~15]. HRT 过高或过低的水流速度都不利于厌氧发酵各方面效率达到最大化,一方面是由单位时间处理量造成的,另一方面

是由于 HRT 不同导致反应器死区容积不同造成的^[16,17]. 而 HABR 反应器结构不设置搅拌器,故 HRT 对 HABR 运行效果好坏起着至关重要的作用.

基于以上优势,本研究以红糖为底物,分析了 HRT 对 HABR 乙醇型发酵制氢系统的影响,并确定最佳 HRT,以期后续进行工业化生产提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1. HABR 反应器的材质为有机玻璃,其规格为顶端长 95 cm,底端长 75 cm,高 80 cm,宽 12 cm,总容积约为 80 L,有效容积为 43.2 L.

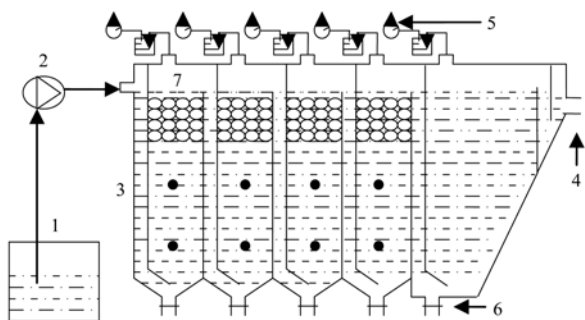
收稿日期: 2013-11-02; 修订日期: 2013-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(50808152); 黑龙江省自然科学基金项目(E201354)

作者简介: 刘晓烨(1984~),女,博士研究生,主要研究方向为环境生物能源, E-mail: 1968050241@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dr_lyf@163.com

反应器分为 5 格室,前 4 格室的有效容积为 7.2 L,每格室的下部边缘有 60° 倾角的导流板将格室分为体积比约为 1:5 的下流区和上流区,它能够使进水与污泥得到充分的混合接触. 每个格室的上部水面下部设置了 10 cm 厚的砾石填料层,填料层以穿孔有机玻璃为底部支架.



1. 废水箱;2. 恒流泵;3. 反应器;4. 出水口;
5. 气体流量计;6. 排污口;7. 填料层

图 1 HABR 反应器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HABR

第 5 格室为具有厌氧反应和沉淀双重功能的格室,有效容积为 14.4 L,可以有效减少反应过程中污泥的流失. 反应器外缠有电热丝,通过温控装置以保证反应器运行过程温度始终保持在 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. 另外,前 4 格室的每个格室下部的不同高度设有两个取样口. 顶部的排气孔与水封相连,产生的气体通过水封由湿式气体流量计计量^[18]. 进水由恒流泵泵入.

1.2 实验用废水

实验污泥驯化阶段、启动及运行阶段采用的都是由废红糖配制成的有机废水,添加 N、P 保持 COD、N、P 的质量比在 (200~500):5:1 左右,以供微生物生长繁殖所需^[19,20].

1.3 接种活性污泥

本实验采用的污泥来自于哈尔滨市中药二厂污水处理车间的剩余污泥. 取回的污泥经过淘洗、过滤后去除污泥中的无机大颗粒物质. 然后装入曝气池进行曝气处理. 每天停止曝气 1~2 h 进行沉淀,去掉上层废液,然后补水,添加碳源及 N、P. 15 d 后,观察污泥的颜色,污泥颜色逐渐从黑色变成黄褐色,并具有很好的沉降性,此时可将污泥接入反应器,平均加入各格室的上流室中. 接种时污泥的挥发性悬浮固体 (VSS) 质量浓度为 $16.68 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,总悬浮固体 (SS) 质量浓度为 $25.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,VSS/SS (生物活性) 为 64.25%,污泥状态良好.

1.4 分析方法及仪器

pH 值和氧化还原电位 (ORP) 采用 PHS-25 型酸度计测量,产气量由 LML-1 型湿式气体流量计计量.

COD、VSS、SS 使用国家标准方法^[21]测定.

气体产物及组分采用 SC-II 型气相色谱测定,热导检测器 (TCD),不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,担体 Porapak Q,50~80 目. 采用氮气为载气,流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

液相末端发酵产物组分及含量采用 GC-122 型气相色谱测定. 氢火焰检测器,不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,担体为 GDX-103 型,60~80 目. 柱温、气化室和检测室温度分别为 190、220、220 $^{\circ}\text{C}$. 氮气作为载气,流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.5 实验方法

实验采取低有机负荷启动方式,初始 COD 为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,废水浓度逐步提高到 $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 待反应器达到稳定,保持 COD 浓度 $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不变,进水 pH 值始终保持在 7~8 之间,开始调节 HRT 为 36、24、16、12、8 h,各运行 30 d,调节初期会有波动,采取稳定阶段数据的平均值,分析不同 HRT 条件下的产氢速率、COD 去除率、液相末端产物构成、pH 值以及系统产能速率情况. 系统稳定的标志为生物气生产速率的变化在 5% 以内运行 10 d 以上^[22].

2 结果与讨论

2.1 不同 HRT 条件下 HABR 制氢系统的产氢效能分析

不同 HRT 对 HABR 制氢系统产氢速率的影响见图 2. 从中可看出,HRT 从 36 h 缩短到 24 h、16 h 至 12 h 时,产氢速率为上升趋势,平均产氢速率分别为 9.58 、 10.93 、 12.96 、 $13.88 \text{ mmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$. 而 HRT 为 8 h 的运行过程中,产氢速率急剧下降至 $8.21 \text{ mmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$. 其原因是 HRT 36 h 时,流速过慢,对污泥冲力小,使污泥沉在反应底部,造成沟流现象,增大死区容积分数,导致污泥与废水不能充分混合. 逐步降低 HRT,水流力度增大,使沉降在反应器底部的污泥冲击起来,增大废水与污泥混合度,提高 HABR 产氢速率. 但 HRT 过短,水流过快,却降低了废水与污泥的接触时间,此外,还会将污泥冲出反应器,导致污泥流失,降低了反应器产氢速率. 最适合的 HRT 是水流带动污泥上升的速度与污泥沉降的速度相平衡^[23],本实验中为 12 h.

另外,各格室在不同 HRT 条件下的产氢速率与总产氢速率表现出相同的规律,但每个格室的产氢速率是不同的. 其原因是乙醇型发酵在启动驯化期时,进入每一格室的废水由于经过前面格室的处理后状态都是不一样的,即相当于每一格室的污泥都是在不同状态条件下被驯化,故形成的乙醇型发酵的菌群结构略有不同,导致产氢效能不同. 这与宫曼丽等^[24]研究初始条件对乙醇型发酵影响的结论相符.

图 3 为 5 个 HRT 条件下,反应器日总产生物气量、产氢量和含氢量的变化. 从中可看出,最高生物气产量 $93.60 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 发生在 HRT 为 16 h 时,最高氢气产量 $53.95 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 和氢气含量 60.05% 发生在 HRT 为 12 h 时. 这个结果说明反应器内部的发酵类型在 HRT 16 h 调节为 12 h 的过程中发生了略微的变化.

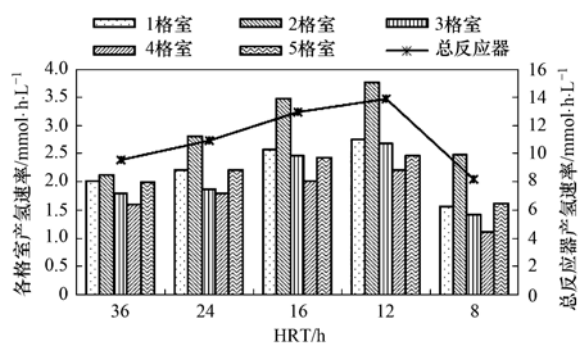


图 2 不同 HRT 的产氢速率

Fig. 2 Hydrogen production rate at different HRT

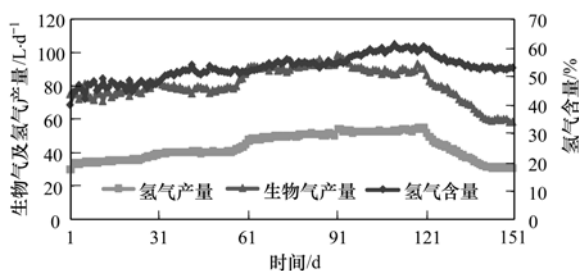


图 3 生物气、氢气产量及氢气含量

Fig. 3 Biogas production, hydrogen production and hydrogen percentage

2.2 不同 HRT 对 HABR 制氢系统乙醇型发酵液相末端产物的影响

液相产物的成分比例能够反映反应器的运行特性、发酵系统内部发酵类型、发酵菌群结构的略微变化以及发酵类型的转换^[25]. 乙醇型发酵过程中的液相末端产物有乙醇、乙酸,以及少许丙酸、丁酸、戊酸,由于判断乙醇型发酵的指标产物为乙醇

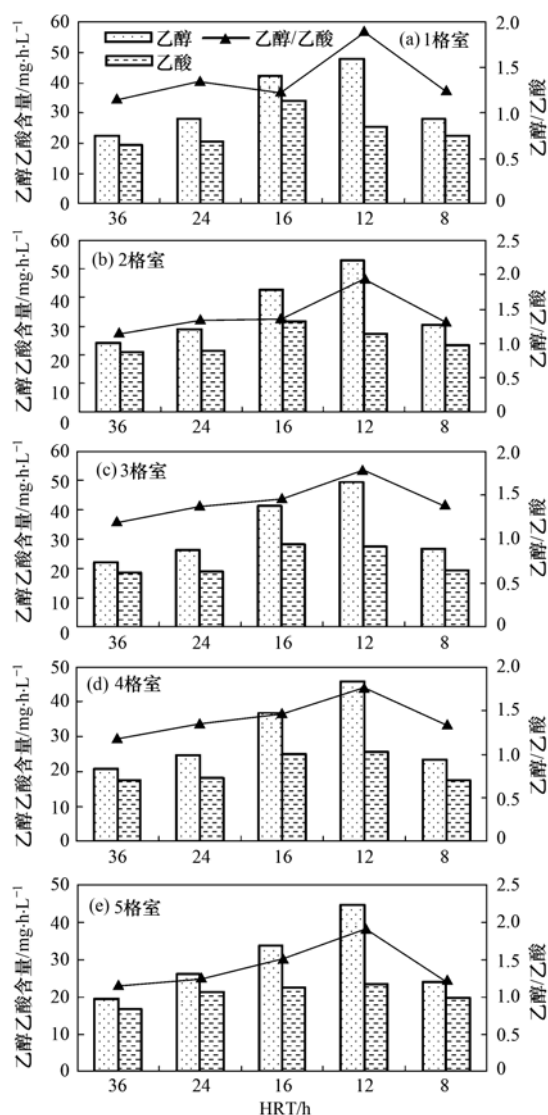


图 4 不同 HRT 对乙醇型发酵的影响

Fig. 4 Effect of different HRT on ethanol type fermentation

和乙酸,故本文中只列出乙醇和乙酸的含量及其比例,如图 4. 从中可看出,乙醇/乙酸比值均在 1 以上,在 HRT 为 12 h 时,第一至第五格室的比值分别为 1.90、1.94、1.80、1.77、1.91. 比值越大说明乙醇相对乙酸的产量越高,结合图 2 可知,此比值越高,产氢速率越高,说明乙醇型发酵产氢效果越好. 其机制为乙醇型发酵产氢被认为是最佳的产氢发酵类型,产乙醇的量和产氢的量成正比. 在实际操作中,总是会混合着其他的发酵类型,如丙酸型、丁酸型等,这些发酵类型也都会产生乙酸,所以乙醇与乙酸的比例越高,说明乙醇型发酵为主要发酵类型的程度越高,其它发酵类型所占的比例越小. 从图 4 中可看出,HRT 的变化导致各格室乙醇和乙酸比例的变化,表明发酵类型在发生着略微的转变,并在 12 h 时乙醇型发酵的比例达到最高,产氢效果

最好.

2.3 不同 HRT 对 HABR 制氢系统 COD 去除率的影响

在制氢系统中,COD 的去除是靠乙醇型发酵菌群进行新陈代谢及合成细胞物质消耗的^[26],一般在 30% ~ 40% 左右. 但 HABR 制氢系统在对 COD 的去除率方面表现出优越性,在 HRT 为 12 h 时,平均值达到 51.51%. 这可以归功于 HABR 的特殊结构,因为 HABR 不像通常制氢系统采用的 CSTR 只有一个反应室,而是废水前后经过 5 个格室,依次经过不同结构比例的微生物群落消化,相当于 5 个 CSTR 反应器串联在一起. 从图 5 中也可看出,5 个格室的 COD 去除率与产氢、产乙醇速率表现出不同的规律,第一格室的去除率最高,呈纵向下降的趋势,

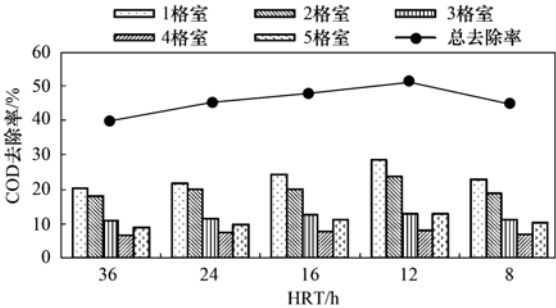


图5 不同 HRT 条件下的 COD 去除率情况
Fig. 5 COD removal rate of different HRT

到第五格室有所提升. 其原因是由于第一格室接收的是原废水,营养最为丰富充足,故微生物生长繁殖消耗 COD 最多,但是其产氢产乙醇的量不是最多的原因是由于原废水不是乙醇型发酵菌群形成的最佳生态位,pH 值等条件不是最适合,有部分微生物活性被抑制. 而第五格室有所提升的原因是由于第五格室的容积是前面格室的两倍,废水停留时间较长,与微生物接触充分,故 COD 去除率有所提高.

2.4 不同 HRT 条件下 pH 值与氧化还原电位 (ORP) 情况

pH 值是厌氧发酵制氢的限制性因子,因为微生物进行消化活动时主要依赖于细胞中的酶进行催化作用,而酶对 pH 值有一个最适范围,过大或过小都会降低酶的活性^[27,28]. 表 1 中所示为不同 HRT 条件下稳定运行时各格室的 pH 值与 ORP 的平均值. 从中可看出,HRT 为 36 h 时,pH 值过低,第五格室甚至低于 4.00; HRT 为 8 h 时,pH 值过高,第一格室甚至高于 5.00; HRT 为 12 h 时,pH 值条件处于最适生态位 4.20 ~ 4.50. 形成此状态的原因为 HRT 过大,水流速慢,冲击力小,污泥在上流室中沉淀,导致废水不能被消化,大量营养物质剩余在反应器内自酸化,造成 pH 值降低; HRT 过小,水流速快,造成污泥流失,同时在格室内停留时间过短,降低消化率.

表1 pH 值与 ORP

Table1 The pH value and ORP

HRT/h	pH 值					ORP/mV				
	第 1 格室	第 2 格室	第 3 格室	第 4 格室	第 5 格室	第 1 格室	第 2 格室	第 3 格室	第 4 格室	第 5 格室
36	4.23 ± 0.05	4.14 ± 0.04	4.06 ± 0.04	3.95 ± 0.03	3.83 ± 0.04	-475 ± 16	-483 ± 12	-498 ± 9	-506 ± 12	-512 ± 10
24	4.28 ± 0.04	4.19 ± 0.05	4.11 ± 0.04	4.03 ± 0.03	3.94 ± 0.03	-453 ± 12	-464 ± 14	-476 ± 11	-493 ± 8	-509 ± 8
16	4.34 ± 0.04	4.27 ± 0.04	4.20 ± 0.03	4.12 ± 0.03	4.03 ± 0.03	-442 ± 7	-456 ± 9	-464 ± 10	-481 ± 11	-504 ± 7
12	4.47 ± 0.03	4.41 ± 0.03	4.36 ± 0.02	4.30 ± 0.02	4.22 ± 0.03	-384 ± 8	-402 ± 11	-411 ± 13	-428 ± 9	-437 ± 11
8	5.11 ± 0.06	4.98 ± 0.05	4.86 ± 0.05	4.73 ± 0.03	4.67 ± 0.04	-357 ± 11	-366 ± 10	-381 ± 8	-388 ± 14	-398 ± 9

ORP 的最适生态位也发生在 HRT 为 12 h 时. 由表 1 中可看出,HRT 不同的条件下,ORP 的高低是不同的,随着 HRT 的缩短而提升,在 HRT 为 12 h 为最适,保持在 -380 ~ -440 mV 之间. 实验中的 pH 值与 ORP 生态位与李建政等^[29]对不同产酸发酵类型的研究结果也是相符合的.

2.5 产能分析

乙醇作为一种燃料若能进行提取、回收进行利用^[30,31],将有望能提高 HABR 生物制氢系统的能量生产及经济效益. 从表 2 可看出,通过换算(换算方式如表 2 注释),5 个 HRT 情况下产能分别为 5.98、7.11、9.55、11.11、6.28 kJ·(h·L)⁻¹.

表2 不同 HRT 条件下产能情况¹⁾

Table 2 Energy production at different HRT

HRT/h	36	24	16	12	8
氢能/kJ·(h·L) ⁻¹	2.74	3.13	3.71	3.97	2.35
乙醇能/kJ·(h·L) ⁻¹	3.24	3.98	5.84	7.14	3.93
总能/kJ·(h·L) ⁻¹	5.98	7.11	9.55	11.11	6.28

1) 氢能 = 产氢速率 mmol·(h·L)⁻¹ × 286 kJ·mol⁻¹ (燃烧热); 乙醇能 = 产乙醇速率 mg·(h·L)⁻¹ × 1/46 mol·g⁻¹ × 1366 kJ·mol⁻¹ (燃烧热)

图 6 显示出 HABR 制氢系统在不同 HRT 条件下产生氢气与乙醇速率的线性关系. 其线性关系可表示为:

$$y(\text{氢}) = 1.7655x(\text{乙醇}) + 4.8735 \\ (R^2 = 0.7946)$$

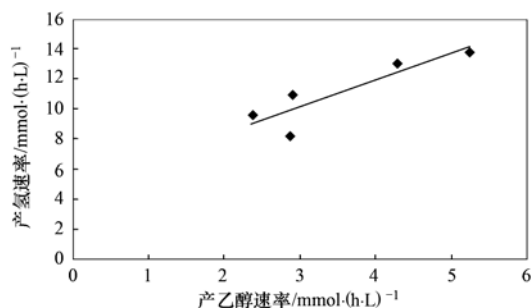


图 6 产生氢气与乙醇速率关系

Fig. 6 Correlation between H_2 and ethanol production rate

3 结论

(1) HRT 为 12 h 时, 产氢速率达到最高, 为 $13.86 \text{ mmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$, 五格室的 pH 值在 4.22 ~ 4.47 之间, 主要液相产物为乙醇和乙酸, 第一至第五格室的比值分别为 1.90、1.94、1.80、1.77、1.91, 比值越大乙醇相对乙酸的产量越高, 表示乙醇型发酵程度越高。

(2) 乙醇型发酵可进行氢和乙醇的双重能源生产, 以提高 HABR 反应器的能源生产速率和经济效益, HRT 为 12 h 时, 能源生产平均量达到 $11.11 \text{ kJ} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$. 不同 HRT 条件下产生氢气与乙醇速率的线性关系可表示为 $y(\text{氢}) = 1.7655x(\text{乙醇}) + 4.8735 (R^2 = 0.7946)$.

参考文献:

- [1] Nandi R, Sengupta S. Microbial production of hydrogen: an overview[J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 1998, **24**(1): 61-84.
- [2] Alessandro S, Stefania C, Roberto F. Effect of the organic loading rate on biogas composition in continuous fermentative hydrogen production[J]. *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2010, **45**(12): 1475-1481.
- [3] Lin Y H, Zheng H X, Mu L J. Biohydrogen production using waste activated sludge as a substrate from fructose-processing wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, **90**(3): 221-230.
- [4] Han W, Wang Z Q, Chen H, *et al.* Simultaneous biohydrogen and bioethanol production from anaerobic fermentation with immobilized sludge [J]. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2011, **2011**: 343791.
- [5] 宫曼丽, 任南琪, 李永峰, 等. 生物制氢反应器不同发酵类型产氢能力的比较[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, **38**(11): 1826-1830.
- [6] Ren N Q, Chua H, Chan S Y, *et al.* Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(9): 1774-1780.
- [7] 王勇, 任南琪, 孙寓姣, 等. 乙醇型发酵与丁酸型发酵产氢机理及能力分析[J]. *太阳能学报*, 2002, **23**(3): 366-373.
- [8] Han W, Wang B, Zhou Y, *et al.* Fermentative hydrogen production from molasses wastewater in a continuous mixed immobilized sludge reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**: 219-223.
- [9] Han W, Chen H, Jiao A Y, *et al.* Biological fermentative hydrogen and ethanol production using continuous stirred tank reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(1): 843-847.
- [10] Li J Z, Li B, Zhu G, *et al.* Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(15): 3274-3283.
- [11] Feng H J, Hu L F, Mahmood Q, *et al.* Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, **62**(3): 232-238.
- [12] Ramaraj B. Biological treatment of swine waste using anaerobic baffled reactors[J]. *Bioresource Technology*, 1998, **64**(1): 1-6.
- [13] Phatlapha T, Wanpen W, Alissara R. Effect of hydraulic retention time on hydrogen production and chemical oxygen demand removal from tapioca wastewater using anaerobic mixed cultures in anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(20): 15503-15510.
- [14] Feng H J, Hu L F, Shan D, *et al.* Effects of temperature and hydraulic residence time (HRT) on treatment of dilute wastewater in a carrier anaerobic baffled reactor [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2008, **21**(6): 460-466.
- [15] Xing J, Tilche A. The effect of hydraulic retention time on the hybrid anaerobic baffled reactor performance at constant loading [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1992, **3**(1): 25-29.
- [16] Jung K W, Kim D H, Kim S H, *et al.* Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(18): 8612-8620.
- [17] 耿亚鸽, 张浩勤, 陈昊, 等. ABR 反应器在不同 HRT 下的流态特征分析[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2008, **29**(3): 92-94, 107.
- [18] 耿亚鸽, 张翔, 张浩勤, 等. ABR 反应器工程设计的技术探讨[J]. *水处理技术*, 2009, **35**(2): 103-107.
- [19] Garcia-Pena E I, Canul-Chan M, Chairez I, *et al.* Biohydrogen production based on the evaluation of kinetic parameters of a mixed microbial culture using glucose and fruit-vegetable waste as feedstocks[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, **171**(2): 279-293.

- [20] 郑国臣, 赵峰, 李建政, 等. 微量元素对 ABR 发酵产氢产甲烷的影响[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(3): 20-23.
- [21] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [22] Wang B, Li Y F, Ren N Q. Biohydrogen from molasses with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, **38**(11): 4361-4367.
- [23] 孔火良, 吴慧芳. 水力停留时间对 ABR 反应器处理印染废水的影响[J]. 中国沼气, 2008, **26**(3): 15-18.
- [24] 宫曼丽, 任南琪, 邢德峰, 等. 生物制氢反应系统初始容积负荷对乙醇型发酵形成的影响[A]. 见: 2003 年中国太阳能学会学术年会[C], 2003. 687-691.
- [25] Wang B, Li Y F, Wang D X, *et al.* Simultaneous coproduction of hydrogen and methane from sugary wastewater by an "ACSTR_H-UASB_{Met}" system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, **38**(19): 7774-7779.
- [26] 李永峰, 王艺璇, 刘春妍. COD/N 对新型 UASB 生物制氢工艺的影响[J]. 太阳能学报, 2012, **33**(10): 1836-1840.
- [27] Kanyarat S, Sumate C. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(18): 8987-8994.
- [28] Ren N Q, Chen X L, Zhao D. Control of fermentation types in continuous-flow acidogenic reactors: effects of pH and redox potential[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, **8**(2): 116-119.
- [29] 李建政, 任南琪. 产酸相最佳发酵类型工程控制对策[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(5): 398-402.
- [30] Wang B W, Lu Y J, Zhang X, *et al.* Hydrogen generation from steam reforming of ethanol in dielectric barrier discharge [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011, **20**(2): 151-154.
- [31] 孙杰, 董中朝, 于姗姗, 等. 可再生能和氢能的完美结合——生物质乙醇氢燃料[A]. 见: 第二届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会[C], 2007. 232-234.

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiyi Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Frex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行