

模拟生活污水的厌氧发酵生物制氢研究

崔永志, 袁林江, 王晓昌

(西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安
710055)

摘 要: 采用经高温热处理后的 UASB 反应器污泥为种源,通过序批式试验研究了模拟生活污水的厌氧发酵产氢效果,探讨了初始 pH 值、搅拌等条件对生物厌氧发酵产氢的影响。研究表明,在污泥接种量为 6 gVSS/L、进水 COD 为 250 mg/L、HRT 为 12 h、反应器温度为 32℃、控制初始 pH 值为 6 时,产气量为 0.02 L/(L·d) 且连续稳定,氢气含量高达 90%。间歇振荡可以提高发酵气体中的氢气含量,厌氧发酵生物制氢过程可以在 5 h 左右内完成。可见,利用生活污水进行厌氧发酵制氢是可行的。

关键词: 厌氧发酵; 生物制氢; 生活污水

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2008)19-0037-03

Hydrogen Production from Synthetic Domestic Sewage by Anaerobic Fermentation

CUI Yong-zhi, YUAN Lin-jiang, WANG Xiao-chang

(Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology < Ministry of Education >, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Using sludge pretreated at 100℃ in UASB reactor as seed sludge, batch tests were conducted to investigate the feasibility of biological hydrogen production from synthetic domestic sewage by anaerobic fermentation. The effects of conditions such as initial pH and stirring on the hydrogen production were studied. The results show that when the inoculant, influent COD concentration, HRT, initial pH and reactor temperature are 6 gVSS/L, 250 mg/L, 12 h, 6 and 32℃ respectively, a stable biogas yield of 0.02 L/(L·d) with hydrogen concentration of 90% is achieved. Intermittently stirring can promote hydrogen production in biogas. Hydrogen production by anaerobic fermentation can be accomplished within 5 h. It is concluded that the hydrogen production from domestic sewage by anaerobic fermentation is feasible.

Key words: anaerobic fermentation; biological hydrogen production; domestic sewage

利用污水中丰富的有机物制取氢是实现可持续发展的一条重要途径。目前,所采用的制氢方法主要有生物法、物理法和甲烷裂解法,但都存在效率

低、成本高、能耗大和稳定性差等缺点^[1]。20 世纪 90 年代以来任南琪等开始致力于厌氧发酵法生物制氢的研究,高浓度有机废水生物制氢技术的开发

基金项目: 国家自然科学基金资助重大国际合作项目 (50621140001)

已经进入中试研究阶段^[2]。

目前的厌氧发酵法生物制氢是对有机废水进行厌氧发酵,将底物主要转化为挥发性有机酸,同时生成 H_2 、 H_2O 、 CO_2 和尽可能少的 CH_4 ,其过程与两相厌氧消化的产酸相类似。该方法具有原料来源丰富、价格低廉、能耗低、无需光照、产氢稳定、装置易于实现工业化生产等优点,因而受到全世界的广泛关注。

在常规厌氧处理中,发酵气体的组分主要是甲烷,氢气量很少,原因是厌氧发酵产生的氢容易被系统中的产甲烷菌利用而转化为甲烷。对于厌氧发酵生物制氢中氢产率低下这一问题,目前主要采用抑制产甲烷菌活性的措施,如热处理、控制运行参数(主要是 pH 和水力停留时间)、投加产甲烷菌抑制剂(如 BES)等^[3-5],但这些方法的稳定性都有待提高。

厌氧生物制氢主要利用高浓度有机工业废水作为基质,而有关低浓度生活污水厌氧生物制氢的研究则未见报道。为此,笔者以模拟生活污水为底物,研究了生活污水厌氧发酵生物制氢的可行性。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

采用批式试验,装置如图 1 所示。

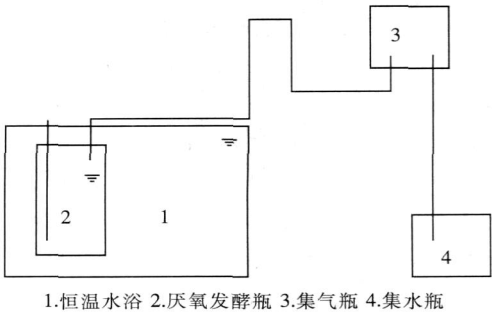


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

反应器的有效容积为 2.5 L,置于 32℃ 的水浴中,采用排水法收集生物气。每 12 h 利用注射器从反应器中抽出 100 mL 上清液,并注入 100 mL 新配制的模拟生活污水。

1.2 接种污泥与试验用水

接种污泥取自实验室处理生活污水的上流式厌氧污泥床(UASB),经过热处理(煮沸 30 min)后置入反应器。

原水由人工配制,含淀粉为 56 mg/L,蛋白胨为 88 mg/L,牛肉膏为 125 mg/L,其 COD 为 250 mg/L 左右。

1.3 反应器的启动及运行

反应器启动时污泥浓度为 6 gVSS/L, HRT 控制为 12 h,反应器温度控制在 32℃ 左右。

1.4 分析方法

pH:玻璃电极法;VSS:重量法;COD:重铬酸钾法;发酵气体组分:气相色谱法(Agilent6890A 气相色谱仪,进样口温度为 100℃,柱温为 100℃,检测室温度为 230℃,载气为 N_2 ,流量为 20 mL/min)。

2 试验结果

2.1 初始 pH 对生物制氢的影响

在温度为 32℃ 及未振荡的条件下,分别考察了初始 pH 值为 4、4.5、5、5.5、6、7 时的厌氧产氢情况。结果表明,当 pH 值为 4、4.5、5、5.5 时产气量几乎为零;当 pH 值为 5 和 7 时,气体成分主要是甲烷(>90%),二氧化碳占 7%左右,氢气含量 <1%;pH = 6 时,反应初期产气中的氢气含量较低(见图 2),只有 30%左右,甲烷和二氧化碳各占约 30%,但随着反应的进行,氢气含量逐渐提高,最高可达 90%以上,稳定运行 7 周后氢气含量逐渐降低,最终降至 1%以下。这说明,pH 值为 6 时较适合产氢发酵细菌的生长,有利于其在反应初期形成优势菌群,同时有效抑制了产甲烷菌的生长。

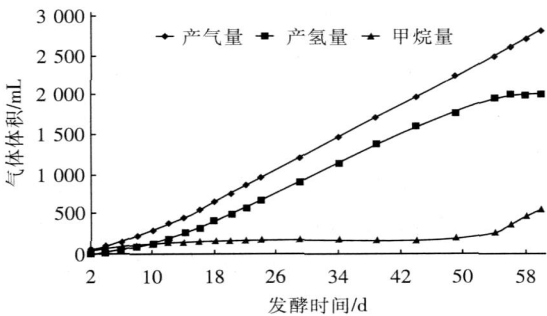


图 2 pH 值为 6 时反应器的产气情况

Fig 2 Cumulative biogas and H_2 production at pH 6

2.2 振荡对生物制氢的影响

振荡对反应速率及发酵途径的影响都较大。在温度为 32℃、污泥浓度为 6 gVSS/L、进水 COD 为 250 mg/L 及 HRT 为 12 h 的条件下,对初始 pH 值为 5 和 7 的反应器进行间歇振荡(频率为 2 次/h),结果见图 3。

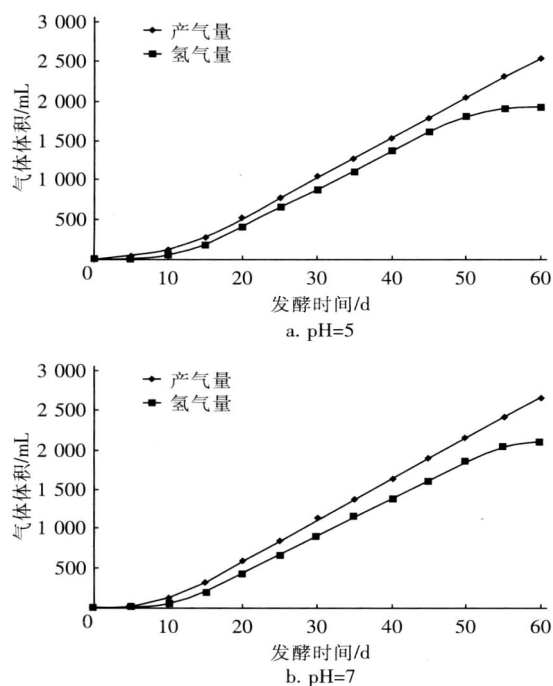


图 3 间歇振荡条件下反应器的产气情况

Fig 3 Cumulative biogas and H₂ production with intermittent stirring

研究发现振荡对总产气量的影响不大,但对发酵气体组分的影响较大(提高了氢气的含量),这说明振荡可以使产氢产乙酸阶段产生的氢气及时释放,减少了耗氢细菌消耗氢的机会。

3 讨论

一般认为,产酸发酵细菌生存的最适 pH 值为 6.0~7.0^[6]。张雪松、朱建良等利用纤维素类物质进行厌氧发酵产氢,发现在起始 pH 值为 7 时产氢量最大,延迟时间最短。本研究表明,pH 值为 6 时适合产氢发酵细菌的生长,有利于其在反应初期形成优势菌群,同时有效抑制产甲烷菌的生长,这可能与生活污水的缓冲能力较强于含多糖的废水以及厌氧发酵基质种类较多有关。

试验中产气的延迟时间均在 4 h 左右,而整个产气过程在约 1 h 内即可完成,这与前人观察到的现象基本一致。

李建政、任南琪等^[2]发现,当控制温度为 35~38℃、pH 值为 4.0~4.5、HRT 为 4~6 h、ORP 为 -100~-125 mV、进水碱度为 300~500 mg/L (以 CaCO₃ 计)、容积负荷为 35~55 kgCOD/(m³·d) 时,发酵法生物制氢反应器的最大持续产氢能力可

达 5.7 m³/(m³·d)。但在本研究中三个产氢反应器的 pH 值最终都稳定在 6.5 左右,与任南琪等的 (4.0~4.5) 有所不同,分析原因可能有两个:一是任南琪等所采用的底物较单一,而不同底物的最佳厌氧发酵产氢 pH 各不相同;二是水力条件不同,任南琪等采用的是连续流试验,而笔者的是为批式试验。

4 结论

在初始 pH 值为 6 的条件下,利用热处理过的厌氧活性污泥处理生活污水,生物气产量为 0.02 L/(L·d),其中氢气含量高达 90%,稳定产气时间可达 50 d,说明利用生活污水进行厌氧发酵制氢是可行的。

间歇振荡可以提高发酵气体中氢气的含量。

厌氧发酵生物制氢过程可以在 5 h 左右内完成,最终反应器内的 pH 值稳定在 6.5 左右。

参考文献:

- [1] 任保增,唐大惠,李扬,等. 厌氧发酵生物制氢试验研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(4): 64-66.
- [2] 李建政,任南琪,林明,等. 有机废水发酵法生物制氢中试研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 252-256.
- [3] Samir Kumar Khanal, Chen Wen-Hsing, Li Ling, et al. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29(11): 1123-1131.
- [4] Zhang Zhen-Peng, Show Kuan-Yeow, Tay Joo-Hwa, et al. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community[J]. Process Biochem, 2006, 41(10): 2118-2123.
- [5] Liu Dawei, Liu Dapeng, Zeng R J, et al. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process[J]. Water Res, 2006, 40(11): 2230-2236.
- [6] 任南琪,王爱杰,马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京:科学出版社, 2005.

作者简介:崔永志(1982-),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,主要从事污水生物处理技术研究。

电话:13519102762

E-mail: yuanlinjiang@xauat.edu.cn

收稿日期:2008-06-17