两种类型生物制氢反应器的运行及产氢特性

郭婉茜[1],任南琪[1],曲媛媛[1],王相晶[2],向文胜[2],孟昭辉[1]

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090, mq@hit.edu.cn;
2. 东北农业大学 生命科学院,哈尔滨 150030)

摘 要: 为探求反应器型式对发酵法生物制氢过程的影响,分别采用连续流搅拌槽式反应器(CSTR)和颗粒污泥膨胀床反应器(EGSB)接种厌氧活性污泥,从糖蜜废水中制取氢气. 运行中控制温度为 35 ℃,通过缩短水力停留时间(HRT)和增加进水 COD 质量浓度的方式逐渐提高容积负荷(OLR),分别对 CSTR 系统和 EGSB 系统的产氢速率、pH、液相末端产物及生物量进行研究. 结果表明,两个系统中,产氢速率均随 OLR 提高而逐渐升高. CSTR 的最佳产氢 OLR 为 25～35 kg/(m^3 · d),而 EGSB 的最佳产氢 OLR 为 70～80 kg/(m^3 · d);此时,CSTR 系统的最大产氢速率为 6.21 L/(L · h), EGSB 系统的最大产氢速率可达 18.0 L/(L · h). 稳定运行期,EGSB 系统的生物量为 27.6 gVSS/L,而 CSTR 的生物量仅为 7.8 gVSS/L,说明较高的生物量是生物制氢反应器稳定运行和高效产氢的关键. 两个系统均可形成乙醇型发酵,说明发酵类型的形成不受反应器型式影响. 与 CSTR 反应器相比,EGSB 反应器具有更好的耐酸能力.

关键词: 生物制氢; CSTR 反应器; EGSB 反应器; 乙醇型发酵; 产氢能力
中图分类号: X505 **文献标识码**: A **文章编号**: 0367 - 6234(2009)04 - 0072 - 05

Operation and hydrogen production characteristics in different types of reactors

GUO Wan-qian[1], REN Nan-qi[1], QU Yuan-yuan[1], WANG Xiang-jing[2], XIANG Wen-sheng[2], MENG Zhao-hui[1]

(1. State Key laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, mq@hit.edu.cn; 2. Life Science College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: CSTR reactor (suspended growth) and EGSB reactor (attached growth) were used to study the influence of biohydrogen production process through different types of reactors. Anaerobic activated sludge was used as inocula and molasses wastewater was selected as substrate. Keeping temperature at 35 ℃, the hydrogen production rate (HPR), pH value, liquid end products and biomass were examined to study the operation characteristics of the two reactors with the organic loading rate (OLR) adjusted firstly by increasing the COD concentration and then by shortening the hydraulic retention time (HRT). The results showed that HPR increased gradually with the increase of OLR. The optimal OLRs for CSTR reactor and EGSB reactor were 25 - 35 kg/(m^3 · d) and 70 - 80 kg/(m^3 · d) with the maximum HPR of 6.21 L/(L · h) and 18.0 L/(L · h), respectively. When in stable running periods, EGSB reactor maintained a high biomass concentration of 27.6 gVSS/L, while that was 7.8 gVSS/L for CSTR reactor. It is indicated that high biomass concentration effectively contributes to the high HPR and high stable running of hydrogen producing reactor. Both of CSTR reactor and EGSB reactor form ethanol - type fermentation, which suggests that fermentation type is not influenced by reactor types. Moreover, EGSB reactor presents more tolerance to low pH compared with CSTR reactor.

Key words: biohydrogen production; CSTR reactor; EGSB reactor; ethanol - type fermentation; capability of hydrogen production

收稿日期: 2007 - 06 - 05.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30870037).
作者简介: 郭婉茜(1980—),女,博士研究生;
任南琪(1959—),男,特聘教授,博士生导师.

在连续流发酵制氢中,为达到提高反应器的产氢能力的目标,主要可以从 2个途径入手,一是

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在发酵制氢反应器中保持尽可能多的生物量;二是提高反应器内产氢微生物的活性,使其具有更高的代谢和产氢能力.基于以上目标,探索和应用了多种型式的反应器进行连续流生物制氢研究[1-5].在废水处理中,连续流反应器大致可以分为悬浮生长型反应器和附着生长型反应器,悬浮生长型反应器中厌氧活性污泥以生物絮体形式存在,附着生长型反应器中,厌氧活性污泥以生物膜形式或颗粒污泥形式存在.在生物制氢领域,CSTR作为悬浮生长型反应器的代表,以其结构简单、运行稳定等优点倍受关注[6-9];而附着生长型反应器以其在高负荷下能保持较高的生物量等优点逐渐引起关注[2, 10, 11].EGSB反应器作为一种高效附着生长型反应器近年来在生物制氢领域也开始成功应用[12].尽管许多研究认为在产氢速率和运行稳定性方面,附着生长型反应器优于悬浮生长型反应器[2, 10-12],但对两种类型反应器在生物制氢领域中各自的优势和应用条件始终缺乏深入量化的比较研究.

同时启动和运行 CSTR反应器和 EGSB反应器,接种厌氧活性污泥,以糖蜜废水为底物,分别对 2个系统的产氢速率、pH、液相末端产物及生物量进行研究,旨在量化不同型式反应器的最佳产氢和应用条件,为生产性试验设计中反应器型式的选择提供理论依据.

1　实　验

1.1　试验装置

采用的 CSTR内设气-液-固三相分离装置,为反应区和沉淀区一体化结构.反应器设有搅拌装置,通过轴封保证反应区的密闭条件.反应器有效容积为 10.0 L,沉淀区为 5.4 L.反应器模型由有机玻璃制成,采用将电热丝缠绕在反应器外壁上的方式加热保温,通过温控仪将反应器内温度控制在 35 ℃.

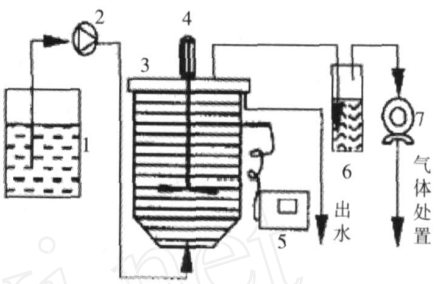
采用的 EGSB顶部设气-液-固三相分离装置,有效容积为 3.2 L,沉淀区为 1.8 L.反应器模型由有机玻璃制成,采用将电热丝缠绕在反应器外壁上的方式加热保温,通过温控仪将反应器内温度控制在 35 ℃.反应器内装有一定量的陶粒,陶粒粒径为 1.5～2.0 mm.

试验装置如图 1所示.

1.2　试验废水与接种污泥

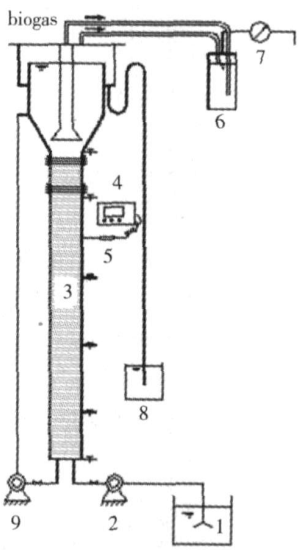
试验废水采用糖蜜废水稀释而成,配制时投加一定比例的农用复合肥,保证 COD∶N∶P为 1000∶5∶1左右,以提供活性污泥在生长过程中对 N、P等营养物质的需求.

种泥取自哈尔滨中药二厂污水处理间二沉池,经过滤、沉淀、淘洗后,用糖蜜废水曝气培养 7 d,然后作为接种污泥在启动时分别置入 CSTR反应器和 EGSB反应器,其 VSS和 TSS分别为 8.15 g/L和 10.39 g/L.



1.配水箱;2.进水蠕动泵;3.CSTR 生物制氢反应器;4 搅拌机;5.温控仪;6.水封瓶;7.湿式气体流量计

(a)CSTR



1.配水箱;2.进水蠕动泵;3.EGSB 生物制氢反应器;4.温控仪;5.温度探头;6.水封瓶;7.湿式气体流量计;8.出水计量槽;9.回流泵

(b)EGSB

图 1　生物制氢反应器示意图

1.3　反应器启动与运行

CSTR启动进水 COD为 2000 mg/L,HRT=8 h,采用逐渐提高 COD质量浓度的方式提高 OLR,COD从 2000 mg/L逐渐提高到 10000 mg/L.随后整个过程控制 COD=6000 mg/L,研究 HRT从 8 h逐渐调节至 2 h,反应器的运行及产氢.EGSB启动进水 COD为 2000 mg/L,HRT=4 h,采用逐渐提高 COD质量浓度的方式提高 OLR,COD从 2000 mg/L逐渐提高到 10000 mg/L.随后整个过程控制 COD=6000 mg/L,研究 HRT从 4 h逐渐调节

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

至 0.5 h对运行及产氢的影响.

对 2个反应器的每次调整都是在反应器运行达到稳定状态 1周后进行,以方便数据的采集以及减小调整对下一状态的影响.本试验中的稳定状态是指产氢速率、液相末端产物、pH等参数的变化连续 1周或大于 20～30个 HRT周期小于 10%的状态.反应器进水 pH始终未作任何人工调节.

1.4 分析方法

按照美国 1998年制定的 APHA标准方法测定生物量 (MLSS、MLVSS)和 COD[13]. pH和 ORP采用 pHS-25型酸度计测量.

采用 LML-1型湿式气体流量计计量发酵气流量.发酵气的组分及含量由 SC-II型气相色谱分析,热传导式探测器 (TCD),不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,单体 Porapak Q,50～80目.由柱式加热炉加热,检测器温度 150 ℃,以氮气为载气,流速为 40 ml/min.液相末端产物 (VFAs)组分及含量采用标准 GC-122气相色谱检测.氢火焰检测器,不锈钢填充柱长 2.0 m,单体为 GDX-103型 (60/80目).气化室、填充柱和检测室温度分别为 220 ℃、190 ℃和 220 ℃,以氮气为载气,流速为 30 ml/min[14].

2 结果与分析

2.1 CSTR反应器和 EGSB反应器的产氢能力

产氢速率是评价连续流生物制氢反应器运行效能的重要指标.图 2是 CSTR反应器和 EGSB反应器在不同容积负荷下的产氢速率.从图 2可以看出,虽然 2个反应器的启动和控制有所不同,产氢速率的规律却是相似的,均表现为随 OLR的升高,先升高后降低的趋势.这是由于启动初期微生物的细胞酶系统开始适应产氢产酸发酵环境,需要大量的有机物完成自身的繁殖及代谢,所以,代谢产物氢气的产生速率是随 COD的增加而升高的.而随时间的增加,特定的微生物种群结构和数量已达到动态平衡,根据对体系中有机物量 F与微生物量 M的比值 (F/M)分析,可以得出此时制约系统产氢能力的关键因素已不是有机物含量 F,而是体系的生物量 M.所以,继续提高底物质量浓度并不能增加氢气的产量.此时,通过保持进水 COD质量浓度不变逐渐降低 HRT的方法,可以强化产氢过程.因为较短的 HRT条件下,耗氢细菌被淘汰,产氢细菌被富集.HRT的降低过程也是对微生物群落的动态选择过程,结合对液相末端产物的分析可以推断,当 HRT降低时,CSTR反应器和 EGSB反应器中的微生物群落发生了生态演替,而代谢也从自身的繁殖逐渐转向末端产物的产生,所以,产氢速率大幅提高.

这一结果也说明,不同型式的生物制氢反应器的产氢速率随容积负荷的变化趋势是相同的,每种型式的生物制氢反应器均有其最佳 OLR范围.在本试验条件下,当 OLR = 25～35 kg/(m^3·d)时,CSTR系统达到最大产氢速率为 6.21 L/(L·d);当 OLR = 70～80 kg/(m^3·d)时,EGSB系统达到最大产氢速率为 18.0 L/(L·d).然而,当 OLR = 25～35 kg/(m^3·d)时,EGSB系统的最大产氢速率仅为 4.79 L/(L·d);当 OLR = 70～80 kg/(m^3·d)时,CSTR系统达到最大产氢速率为 1.75 L/(L·d).说明 CSTR反应器在相对低负荷下 (OLR = 10～40 kg/(m^3·d))具有较好的产氢能力;而较高负荷下 (OLR = 70～80 kg/(m^3·d)),EGSB具有较好的产氢优势.这为实际废水处理产氢的工程设计中,反应器类型的选择提供了重要依据.

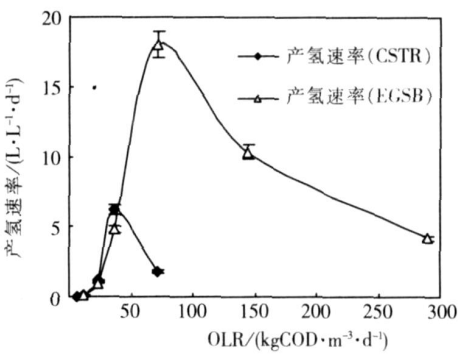


图 2 CSTR和 EGSB生物制氢反应器中产氢速率与 OLR的关系

2.2 CSTR反应器和 EGSB反应器的液相末端产物的变化

图 3给出了运行过程中液相末端产物的变化规律.从图 3可以看出,两个反应器从启动到稳定运行经历了复杂的生态演替过程.CSTR反应器 (图 3(a))和 EGSB反应器 (图 3(b))具有相似的产酸规律.启动初期,两反应器中丁酸的含量较高,分别为 487.6 mg/L和 524.2 mg/L;此时乙醇产量非常低,只有 89.8 mg/L和 84.5 mg/L.而随容积负荷的提高,丁酸含量逐渐降低,乙醇含量逐渐增加.到启动末期,两个反应器中乙醇和乙酸含量占总液相末端产物含量的比例分别为 85.6%和 91.2%,说明乙醇型发酵已经形成.发酵类型的改变是微生物种群适应环境条件进行自身演替和调节的表现,许多研究者认为丁酸型发酵是生物制氢的主要发

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

酵类型[9-11],而也有研究指出,产丁酸途径有可能转化为产丁醇途径,从而消耗溶解的氢气[15-17],因此,丁酸型发酵生物制氢有一定的耗氢风险. 而随负荷提高,酸性末端产量增加,产氢产酸微生物为了生存,而把代谢方式调节至产生较少酸性末端的途径 (乙醇型发酵)[18],从而保护了产氢重要酶系氢酶的活性[19]和微生物自身的代谢活性. 表 1给出了两个反应器乙醇型发酵的运行参数. 可以得出,制约的主要因素是环境因子,而反应器型式的差异导致乙醇型发酵的其他控制参数不同,例如 OLR. 附着生长型 EGSB 反应器耐酸性要优于悬浮生长型 CSTR 反应器,可在 pH3.9条件下高效产氢. Hwang等[20]利用悬浮生长型反应器的研究认为 pH低于 4.0时,所有产氢微生物都会受到抑制,所以,pH4.0通常被认为是发酵法生物制氢工艺中的控制下限. 本研究中,附着生长型反应器突破了这一界限,可使工程应用中为调节 pH而投加碱性物质的费用大大降低,体现了附着生长型反应器在生物制氢领域的优越性.

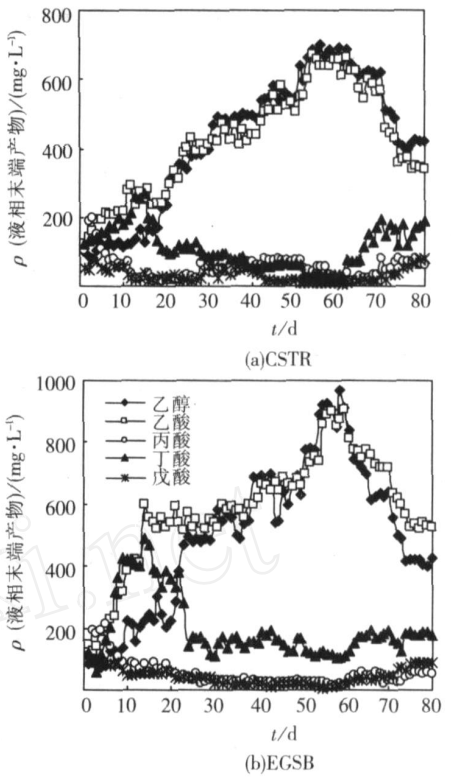


图 3　生物制氢反应器中液相末端产物的变化

表 1　CSTR反应器和 EGSB反应器的运行参数

	OLR / kg·m⁻³d⁻¹	pH	ORP / mV	产氢速率[a] / L·L⁻¹·d⁻¹	液相末端发酵产物各成分的比例 /%[a]				
					乙醇	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸
CSTR 反应器	25 - 35	4.2 - 4.4	- 380～- 320	6.21	44.5	41.1	5.4	6.2	2.8
EGSB 反应器	70 - 80	3.9 - 4.3	- 450～- 350	18.0	46.9	44.3	1.3	6.7	0.8

[a] 均为稳定运行时的平均值.

2.3　CSTR反应器和 EGSB反应器生物量变化

两个反应器的接种污泥量均为 8.15 g/L,经过好氧驯化培养后,VSS/SS为 78.4%. 如图 4所示,接种入生物制氢反应器的生物量均经历了先降低后升高的过程. 对于 CSTR 反应器 (图 4(a)),运行至第 10 d,生物量降低到最小,只有 6.35 g/L,这是由于接种污泥适应新环境而导致的优胜劣汰的结果,许多不适应环境的生物量随出水流失. 随后生物量开始大幅增加,当进水质量浓度为 6000 mg/L 时, HRT为 6 h,生物量趋于稳定,达到 12.4 g/L. 对于 EGSB 反应器 (图 4(b)),同样存在一个选择适应过程,运行至第 12 d,生物量降低到最小,为 6.52 g/L. 随后生物量也出现大幅增加,当进水质量浓度为 6000 mg/L 时, HRT为 2 h,生物量趋于稳定,达到 27.6 g/L. 保证生物制氢反应器内持有足够的生物量是高效运行和产氢的关键, EGSB 系统在 HRT = 2 h时,可以达到较高的生物量和较好的生物活性,这也是其在高负荷下具有较高产氢能力的关键. 比较说明, CSTR在高负荷下,难以维持较高的生物量导致了其产氢能力低下,所以,为了获得较高的产氢

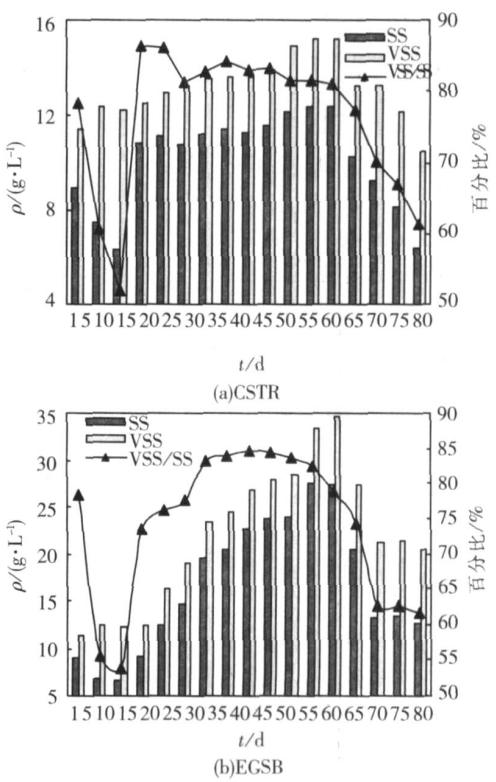


图 4　反应器中生物量的变化

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

率和较好的运行稳定性,对高负荷下 CSTR 反应器生物强化的研究十分必要.

3 结 论

1)悬浮生长型 CSTR 反应器在较低的 OLR 下产氢速率 (HPR)较大,而附着生长型 EGSB 反应器在较高的 OLR 下更具产氢优势. 在 OLR = 25～35 kg/(m^3 · d)时, HPR_{CSTR} = 6.21 L/(L · d), HPR_{EGSB} = 4.79 L/(L · d);在 OLR = 70～76 kg/(m^3 · d)时, HPR_{CSTR} = 1.75 L/(L · d), HPR_{EGSB} = 18.0 L/(L · d). 说明悬浮生长型反应器在较低的 OLR 下具有较好的产氢能力,而附着生长型反应器在较高的 OLR 下具有较好的产氢优势.

2) CSTR 反应器在第 35 d 形成乙醇型发酵,乙醇和乙酸的含量占总液相末端产物的质量比为 85.6%,此时系统的 pH 为 4.2～4.4; EGSB 反应器在第 32 d 形成乙醇型发酵,乙醇和乙酸的含量占总液相末端产物的质量比为 91.2%,此时系统的 pH 为 3.9～4.3. 说明反应器型式不是产氢产酸发酵类型的控制因素. 系统 pH 的数据表明, EGSB 反应器的耐酸性要优于 CSTR 反应器. 说明体系的耐酸能力与微生物的生长形式密切相关.

3)稳定运行和高效产氢时, CSTR 反应器内生物量为 12.4 gVSS/L; EGSB 反应器内生物量为 27.6 gVSS/L. 说明较高的生物量是生物制氢反应器稳定运行和高效产氢的关键.

参考文献:

[1] HAWKES F R, HUSSY I, KYAZZE G, *et al* Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32: 172 - 184.

[2] CHANG J S, LEE K S, LIN P J. Biohydrogen production with fixed - bed bioreactors[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 1167 - 1174.

[3] 任南琪,秦智,李建政. 不同产酸发酵菌群产氢能力的对比与分析[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 70 - 74.

[4] LI J Z, LI B K, ZHU G F, *et al* Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR) [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, Doi: 10.1016/j ijhydene. 2007 - 04 - 23.

[5] WANG X J, REN N Q, XIANG W S, *et al* The start up of biohydrogen producing process by bioaugmentation in the EGSB reactor [J]. High Technol Lett, 2006, 12(3): 328 - 332.

[6] FAN K S, KAN N R, LAY J J. Effect of hydraulic retention time on anaerobic hydrogenesis in CSTR [J]. Bioresour Technol, 2006, 97: 84 - 89.

[7] 李白昆,吕炳南,任南琪. 厌氧产氢细菌发酵类型和生态学的研究[J]. 中国沼气, 1997, 15(2): 3 - 7.

[8] 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, 6(23): 366 - 373.

[9] MIZUNO O, DINSDALE R, HAWKES F R, *et al* Enhancement of hydrogen production from Glucose by nitrogen gas sparging [J]. Bioresource Technology, 2000, 73: 59 - 65.

[10] WU S Y, LIN C N, CHANG J S Hydrogen production with immobilized sewage sludge in three - phase fluidized - bed bioreactors [J]. Biotechnol Prog, 2003, 19(3): 828 - 832.

[11] MU Y, YU H Q. Biological hydrogen production in a UASB reactor with granulars I: Physicochemical characteristics of hydrogen - producing granules [J]. Biothechnol Bioeng, 2006, 94(5): 980 - 987.

[12] REN N Q, GUO W Q, WANG X J, *et al* Hydrogen energy recovery from high strength organic wastewater with ethanol type fermentation using acidogenic EGSB reactor [J]. J Harbin Institute Technol (New Series), 2005, 12(6): 603 - 607.

[13] APHA. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. Washington D. C: American Public Health Association, 1998.

[14] 任南琪. 有机废水发酵法生物制氢技术——原理与方法[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社, 1994.

[15] OKAMOTO M, MIYAHARA T, MIZUNO O, *et al* Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes [J]. Water Sci Tech, 2000, 41(3): 25 - 32.

[16] GAUDY A F, GAUDY E T. Microbiology for Environmental Scientists and Engineers [M]. New York: McGraw - Hill, 1980.

[17] DOREMUS M G, LINDEN J C, MOREIRA A R. Agitation and pressure effects on acetone - butanol fermentation [J]. Biotechnol Bioeng, 1985, 27 (6): 852 - 860.

[18] REN N Q, WANG B Z, HUANG J C. Ethanol - type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotechnol Bioeng, 1997, 54: 428 - 433.

[19] WANG X J, REN N Q, XIANG W S. Effect on iron on hydrogen production capacity, hydrogenase and NADH - Fd reductase activities of a fermentative hydrogen producing bacteria strain B49 [J]. High Technol Lett, 2004, 10(4): 69 - 74.

[20] HWANG M H, JANG N J, HYUN S H, *et al* Anaerobic biohydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH [J]. J Biotechnol, 2004, 111(3): 297 - 309.

(编辑 刘 彤)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net