

活性炭载体对颗粒污泥形成及产氢的影响

张露思, 郭婉茜, 任一杰, 任南琪

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 为了研究活性炭载体对颗粒污泥形成的影响, 本试验采用两组平行的膨胀床生物制氢反应器, 一组添加粉末活性炭作为晶核载体, 另一组不加任何载体, 对比研究了厌氧条件下颗粒污泥形成过程中物理特性及微生物相特性。结果表明, 两组反应器均能形成颗粒污泥, 但填加载体的反应器在相同的运行时间里, 形成的颗粒污泥多于未加载体的反应器, 其粒径为 1.2~1.4 mm, 是未填加填料的反应器中颗粒污泥粒径的 2 倍。在启动结束有机负荷为 $22 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ 时, 填加载体的反应器的平均产氢速率是 5.04 L/d 而未加载体的反应器的平均产氢速率只有 2.35 L/d

关键词: 生物制氢; 膨胀床; 产氢颗粒污泥; 活性炭; 载体

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7043(2010)11-1544-05

Effects of an activated carbon carrier on formation of granular sludge and hydrogen production

ZHANG Lu-si GUO Wan-qian DING Jie REN Nan-qi

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract In order to investigate the influence caused by an activated carbon carrier on the formation of granular sludge, the test applied two groups of parallel expanded bed biological hydrogenation reactors. One group was added in with powdered activated carbon as the carrier while the other group was not added in with any carrier. The physical characteristics and microbiological phase characteristics under anaerobic conditions and in the formation process of granular sludge were comparatively studied. The results show that both groups of reactors are able to form granular sludge, but the reactor with the carrier formed more granular sludge than the reactor without the carrier within the same operation time, the particle size being 1.2~1.4 mm, which is 2 times of the size of granular sludge in the reactor without the carrier. At the end of the organic load of $22 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, the average hydrogen production rate of the reactor added with the carrier is 5.04 L/d , while the average hydrogen production rate of the reactor without the carrier is only 2.35 L/d .

Keywords biological hydrogen production; expanded bed; hydrogen-producing granular sludge; activated carbon carrier

氢气是清洁、高效、可再生能源, 也是化石燃料的理想替代品之一。生物制氢具有回收能源和净化环境的双重功效。发酵法生物制氢技术产业化的关

键因素是进一步提高反应器系统的产氢能力, 降低生产成本。EGSB作为一种高效厌氧生物反应器, 在世界范围内被大量应用并且运转非常成功^[1-2]。颗粒化过程是一个多阶段过程, 取决于废水组成、操作条件等因素。在颗粒型生物制氢系统中, 产氢颗粒污泥的快速培养及良好的沉淀性能和较高的生物持有量是反映其快速启动和稳定运行的关键^[3]。因此对EGSB反应器中产氢颗粒污泥形成过程、产氢特性进行研究, 无疑将对该反应器的工业应用提供一定的理论基础。许多研究表明^[4-5], 加入惰性细微颗粒

收稿日期: 2010-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30870037, 50638020); 国家创新研究群体基金资助项目(50821002); 教育部新教师基金资助项目(20092302120072); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(HIT.NSRIF.2009115); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2008QN02)。

作者简介: 张露思(1981-), 女, 博士研究生, lzs8182@163.com; 任南琪(1959-), 男, 中国工程院院士, 博士生导师, mq@hit.edu.cn

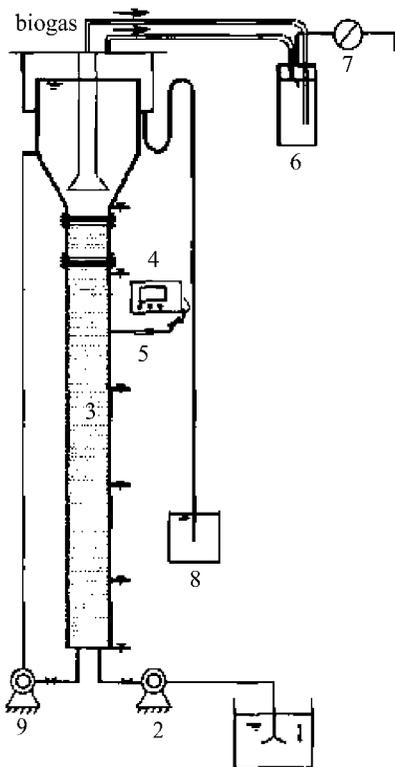
通信作者: 任南琪

如活性炭, 高炉粒状炉渣 ($d < 0.1 \text{ mm}$), 可大大加快颗粒形成速度, 明显缩短启动时间. 为了研究惰性载体的添加对产氢污泥颗粒化进程的影响, 本文对活性炭载体对颗粒污泥形成的影响进行了对比试验研究.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验采用由有机玻璃制成的连续流 EGSB 反应器^[6], 见图 1 反应器的总体积为 7.5 L; 有效容积为 3.2 L. 采用电线缠绕在反应器上的加热方式, 试验温度控制在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$. 内循环由另一个循环泵来控制. 膨胀率控制在 10% ~ 15%. 本试验采用 2 组平行的 EGSB 反应器同时启动, 控制参数相同. 试验采用连续流运行方式. 启动初期进水 COD 为 $2000 \pm 100 \text{ mg/L}$. 控制 HRT 为 $6.0 \pm 0.2 \text{ h}$. 初始容积负荷保持在 $5 \pm 0.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 膨胀速率为 10% ~ 15%. 本试验中进水 pH 值未进行人工调节.



1-配水箱, 2-恒流泵, 3-膨胀床反应器, 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.

图 1 EGSB 生物制氢反应器

Fig 1 EGSB Hydrogen bioproducing

1.2 填料和接种污泥

2 个反应器中的污泥均取自哈尔滨市市政污水排

放沟底泥, 其 VSS 和 TSS 分别为 $16.0 \pm 1.0 \text{ g/L}$ 和 $20.0 \pm 0.5 \text{ g/L}$, 接种量为 1 L. 所有污泥经淘洗后以糖蜜为底物曝气培养 2 周.

本试验采用粉末活性炭作为晶核载体, 直径为 $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$. 粉末活性炭的物理特性如下 (供货商提供): 真密度 = 1.420 g/L ; 比表面积 = $1.650 \sim 1.800 \text{ m}^2/\text{g}$; 堆积密度 = $650 \sim 700 \text{ g/L}$ (海南文昌琼池活性炭有限公司). 反应器 I 添加粉末活性炭质量为 100 g 约占反应器有效容积的 2.1%; 反应器 II 不添加任何载体.

1.3 试验用底物

试验底物采用甜菜制糖厂的废糖蜜, 人工配制成糖蜜废水作为底物连续进水, 在糖蜜废水配制过程中投加少量 N 和 P, 使其与 COD 浓度比例保持 $\text{COD}:\text{N}:\text{P} \approx 1000:5:1$.

1.4 分析方法

生物量: 取样, 用蒸馏水清洗附有生物膜的活性炭载体, 然后根据标准方法测定其 VSS 及 SS. 然后根据取样测定后载体质量与实验中总体投加载体质量进行相关换算, 最终得到体系中生物膜的生物量^[7-8].

COD: 重铬酸钾法 (密封法).

pH 值和 ORP: pHS-25 型酸度计测量.

有机酸组成及含量: 采用气相色谱仪 (GC-122 型) 分析, 气相色谱分析条件为色谱配置 $2 \text{ m} \times \varnothing 5 \text{ mm}$ 不锈钢螺旋柱, 内装 2% H_3PO_4 处理过的 GDX-103 担体 (60 ~ 80 目), 载气 (氮气) 流量 50 mL/min , 燃气 (氢气) 流量 50 mL/min , 助燃气 (空气) 流量 500 mL/min , 柱温 190°C , 汽化室温度 220°C , 检测温度 220°C . 测定前样品预处理: 水样经离心或用普通定性滤纸过滤后, 取 5 mL, 同时加入 6 mol/L 的 HCl 或 H_2SO_4 1 ~ 2 滴进行酯化处理^[9].

扫描电镜 (SEM): 取材及固定, 将菌样 5000 g 离心后, 吸去上清液后, 用 1 倍 PBS 洗一次, 之后再用 5000 g 离心, 吸去上清液, 向沉淀中加入 2.5%, $\text{pH} = 6.8$ 的戊二醛固定并置于冰箱中固定 1.5 h. 冲洗, 用 pH 为 6.8 的, 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液冲洗 3 次, 每次 10 min . 脱水, 分别用浓度为 50%、70%、80%、90% 的乙醇进行脱水, 每次 $10 \sim 15 \text{ min}$. 再用 100% 的乙醇脱水 3 次, 每次 $10 \sim 15 \text{ min}$. 置换, 100% 乙醇: 乙酸异戊酯 = 1:1; 纯乙酸异戊酯各一次, 每次 15 min . 用 HCP-2 (HITACHI) 型临界点干燥仪对样品进行干燥. 粘样, 将样品观察面向上粘贴在扫描电镜样品台上. 喷金, 用 IB-5 (Geo) 型离子溅

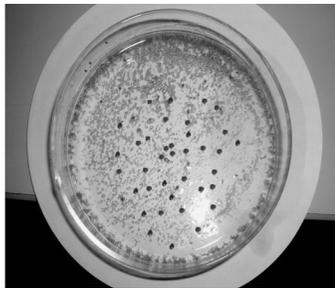
射镀膜仪在样品表面镀上一层 1 500 nm 的金属膜. 扫描电镜 (日本产 JSM-5610 型电镜) 下观察样品.

2 试验结果与分析

2.1 产氢颗粒污泥的比较

颗粒化过程是单一分散厌氧微生物聚集生长成颗粒污泥的过程, 是一个复杂而且持续时间较长的过程. 产酸菌和产氢菌在颗粒污泥内生长、繁殖, 各种细菌互营共生, 菌丝交错相互结合形成复杂的菌群结构^[10-11], 增加了微生物组成的复杂性.

反应器启动第 30 d 从两组反应器相同位置的取样口取出的颗粒污泥进行观察, 结果如图 2 所示, 运行到第 20~30 d 时, 污泥颜色由原来的黑灰色变为棕黄色, 2 个反应器内都能逐渐形成颗粒污泥, 随时间延长, 有机容积负荷的提高, 产氢颗粒污泥都逐渐增大. 此时, 颗粒污泥驯化成熟, 反应器启动成功. 其中, 反应器 I 中污泥颗粒粒径较大, 反应器 II 中污泥颗粒粒径较小, 而且反应器 I 中的颗粒污泥明显多于反应器 II.



(a) 反应器 I 中颗粒污泥粒径



(b) 反应器 II 中颗粒污泥粒径

图 2 反应器 I、II 中颗粒污泥粒径

Fig. 2 Diameter of granular sludge in reactor I and II

分析认为, 反应器内产氢颗粒污泥的形成经历了以下几个阶段: 1) 小颗粒污泥出现阶段: 部分絮状污泥出现缠绕粘连, 聚集成小颗粒; 2) 小颗粒污泥聚合阶段: 污泥中小颗粒大量出现, 能观察并相互粘连, 形成较大颗粒, 可以观察到反应器内的污泥聚集体上有气泡附着, 气泡聚集, 污泥聚集体在反应器

中慢慢上升, 脱气后又下沉; 3) 初生颗粒污泥阶段: 小颗粒污泥不断长大聚集, 粒径也明显增大 (约 1.2~1.4 mm), 产氢颗粒污泥沉降性能提高; 4) 成熟颗粒污泥阶段: 颗粒污泥呈团块状或类球状, 粒径大小近似一致, 微生物类群趋于稳定, 颗粒污泥沉降性能良好.

一般来说, 细菌与基体之间的排斥力阻碍着二者的接近, 但离子强度的改变, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的电荷中和作用以及胞外聚合物 (ECP) 的作用可以降低排斥位能, 促进细菌向基体接近. 细菌与基体接近后, 通过细菌的附属物或通过多聚物的粘接, 将细菌粘接到基体上. 随着粘连到基体上的细菌数目的增多, 形成多种微生物群系互营发生的聚集体, 即具有初步代谢作用的微污泥体. 微生物聚集体在适宜的条件下, 各种微生物竞相繁殖, 最终形成沉降性能良好、产氢活性高的颗粒污泥.

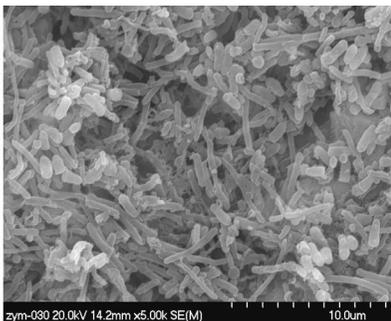
由此可见, 由于粉末活性炭晶核载体的存在, 为产氢细菌提供了一个聚集的场所, 产氢细菌相互聚集在一起形成具有框架结构的内核, 从而使产酸菌以及氢营养菌附着其上, 然后是发酵细菌在外围生长, 最后形成适应特定水力流态的成熟颗粒污泥. 由此可证明, 加入少量活性炭填料可加速污泥颗粒化进程.

2.2 产氢颗粒污泥的生物相观察

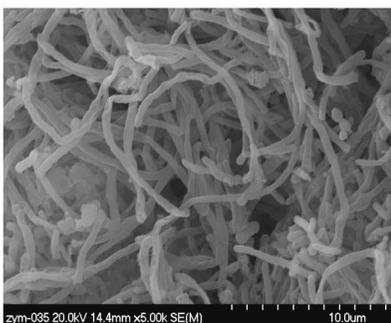
图 3(a) 是反应器 I 启动末期 (第 40 d) 颗粒污泥的扫描电子显微镜照片. 从照片上可以看出, 颗粒污泥的微生物种类繁多, 从形态上分主要是球菌、杆菌和丝状菌, 这些细菌有序而紧密地按一定层次, 一定顺序生存在颗粒表面, 并随运行条件不同, 出现不同的优势菌群. 启动末期, 反应器 I 中的微生物几乎均为短杆菌, 其长度平均只有 2~3 μm , 短杆菌已经成为反应器 I 启动末期的优势菌群. 这与反应器 II 在启动末期的优势菌群在形态上有着明显的差别, 说明这很可能是两种完全不同的优势菌群. 反应器 I 在启动末期形成了典型的乙醇型发酵, 从微生物扫描电镜照片上可以观察到乙醇型发酵的优势菌群主要由短杆菌组成. 这也说明大量的产氢产酸细菌附着在了活性炭的内部及表面, 在经历了启动期的驯化后, 产氢产乙醇细菌成为反应器 I 内的微生物顶级群落. 观察可知, 以乙醇型细菌为顶级群落的产氢颗粒污泥, 结构紧密, 生物量大, 并且菌胶团之间有明显的通道, 供底物和营养物质等的运输以及代谢产物 (例如各种挥发酸和 H_2) 的排放.

图 3(b) 是反应器 II 启动末期 (第 40 d) 污泥的

扫描电子显微镜照片上可以看出, 未添加填料的反应器中的颗粒污泥在启动末期, 微生物相中有大量的长杆菌和丝状菌. 虽然该次启动在启动末期也形成了典型的乙醇型发酵, 但是产氢量和液相末端发酵产物的含量却远远低于反应器 I. 其原因可能是由于在反应器 II 启动末期, 形成的颗粒结构松散, 难以保持较高的生物持有量. 虽然乙醇型发酵细菌形成顶级群落, 但并未占据完全的优势, 系统中还存在着一些其它影响因素. 例如长杆菌、丝状菌等的功能地位, 在今后的研究中还有待于进一步确定. 并且由于启动初期, 在特定的水力条件下, 颗粒污泥形成过程中缺少晶核载体的辅助, 所以可以推测, 此时大量的丝状菌和长杆菌得以生长. 这些菌群的大量生长繁殖是为了适应水力流态条件, 达到快速聚集的目的.



(a)反应器 I



(b)反应器 II

图 3 反应器 I、II 中颗粒污泥扫描电镜照片 (5 000 倍)

Fig 3 Section SEM image of granule in Reactor I and II ($\times 5\ 000$)

2.3 活性炭对 pH 值的影响

图 4 是启动阶段 2 个反应器进出水 pH 值的变化情况. 反应器在稳定运行过程中, 进水 pH 值在 4.6~5.8 范围内波动, 而稳定时的出水 pH 值却表现出一定的差异性.

反应器 I 运行第 15 d 左右, 出水 pH 值趋于平

稳. 这种平稳状态并未因容积负荷的提高而受到影响, 兼性细菌随着附着到活性炭表面而能够生存下来, 所以反应器 I 中微生物受到的影响不大. 随着对底物的快速酸化, 产酸细菌的种群数量得到强化, 产生大量挥发酸并生成碱度, 因此 pH 值始终保持在一个相对稳定的状态. 到启动结束, 出水 pH 值都一直保持在 4.5 左右.

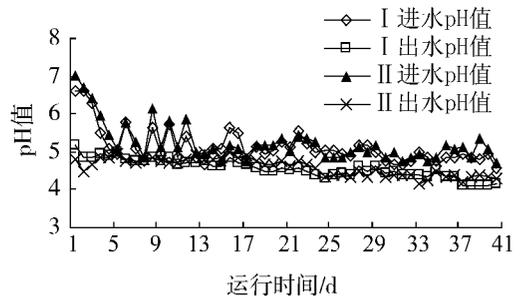


图 4 反应器 I、II 进出水 pH 值变化曲线

Fig 4 Curve of influent and effluent pH value changes in reactor I and II

反应器 II 启动初期, 接种污泥暴露在反应期内的酸性环境下, 重新适应环境, 从第 3 d 出水 pH 值开始上升, 但呈现无规律的波动, 经过约 20 d 的适应期, 反应器的出水 pH 值才趋于稳定. 但稳定时的出水 pH 值较反应器 I 的出水 pH 值偏低, 约在 4.0~4.3 之间.

2.4 活性炭对液相末端产物的影响

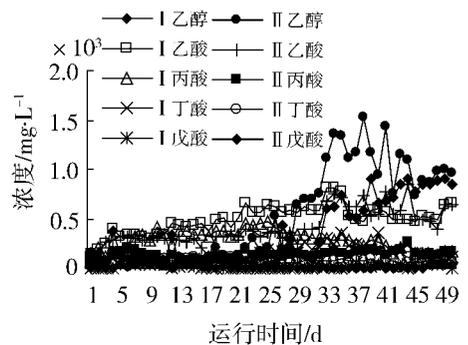


图 5 反应器 I、II 乙醇和挥发酸变化曲线

Fig 5 Curves of ethanol and volatile acids in reactors I and II

液相末端产物的变化规律可以反映出产氢颗粒污泥的发酵类型, 因为产氢颗粒污泥所形成的发酵类型与顶级群落具有一定的相关性. 当产氢颗粒污泥形成某一稳定的发酵类型时, 总有一个种群响应地大量繁殖并在与其他种群的生存竞争中获得优势地位而成为优势种群, 具体表现在数量多、活动能力强并对群落形成起控制作用. 图 5 给出了 2 个反应

器启动过程中液相末端产物的变化规律.可以看出,填加了活性炭作为填料的反应器 I 中,产氢产酸细菌能够吸附到活性炭表面,对产氢产酸细菌起到了富集强化的作用;而未加活性炭作为填料的反应器 II 的污泥中的产氢产酸菌可能会随着出水而流出反应器,在反应器内停留时间较短,最后导致反应器的产氢产酸效率降低.

2.5 活性炭对颗粒污泥产氢效能的比较

生物制氢反应器以有机废水为底物,其发酵气体的主要成分是 H₂ 和 CO₂.图 6 是 2 个反应器氢气产量的变化曲线.可以看出,在启动结束有机负荷为 22 kg/(m³·d) 时,反应器 I 平均产氢速率是 5.04 L/d 而反应器 II 平均产氢速率只有 2.35 L/d.分析认为,反应器中填加活性炭作为填料,能够使颗粒污泥更好地适应反应器内的厌氧产酸环境,并且能够使产氢产酸细菌附着在活性炭表面,使之富集增强,所以在启动末期才会出现反应器 I 的产气速率高于反应器 II 的现象.

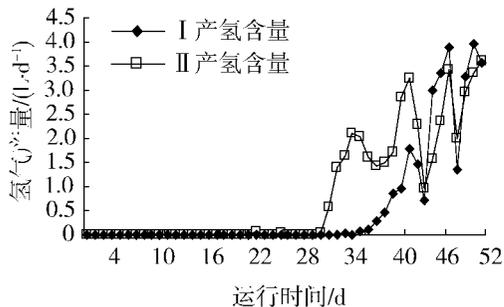


图 6 反应器 I、II 氢气产量变化曲线

Fig 6 Curves of hydrogen yield in reactors I and II

3 结 论

1) 投加少量微粒载体,使厌氧微生物在启动初期附着于载体晶核上,是产氢微生物快速颗粒化的有效手段.

2) 投加少量微粒活性炭载体的反应器 I 在第 20 d 已经可以观察到颗粒污泥的形成;而此时未投加任何微粒载体的反应器 II,污泥仍然相对分散地分布于反应器内,以絮状污泥为主.

3) 启动末期,反应器 I 中的微生物几乎均为短杆菌,其长度平均只有 2~3 μm,短杆菌已经成为反应器 I 启动末期的优势菌群.这与反应器 II 在启动末期的优势菌群在形态上有着明显的差别,说明这很可能是两种完全不同的优势菌群.

4) 在启动结束有机负荷为 22 kg/(m³·d) 时,反应器 I 平均产氢速率是 5.04 L/d 而反应器 II 平均产氢速率只有 2.35 L/d.由此可见,填加活性炭

填料,能够使颗粒污泥更好地适应反应器内的厌氧产酸环境,提高产氢速率.

参考文献:

[1] GUO W anq ian Biohydrogen production from ethanol-type fermentation of molasses in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008 (33): 4981-4988

[2] REN Nanq i GOU W anq ian Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008 (33): 4318-4324

[3] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 74-78

HE Y anling Study on the anaerobic biotreatment of prednisone wastewater [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 74-78

[4] 刘洪山. UASB 厌氧废水处理技术的开发 [M]. 尹石祥, 译. 国外环境科学与技术, 1993: 51-54

[5] 苏玉民, 杨云龙, 王增长. 脉冲上流式厌氧污泥床反应器的应用 [J]. 环境科学, 1996, 17 (1): 50-53

SU Y um in, YANG Y un bng, WANG Z engchang Pulse up-flow anaerobic sludge bed reactor applications [J]. Environmental Science, 1996, 17 (1): 50-53

[6] 任南琪, 郭婉茜. 有机废水发酵法生物制氢设备: 中国 CN03260012.7 [P]. 2003

[7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [S]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 27-30

[8] American Public Health Association Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed [S]. Washington D. C: APHA, 1998

[9] 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: 59-62

[10] 竺建荣, 胡纪萃. 颗粒污泥的产甲烷细菌及结构模型初探 [J]. 微生物学报, 1993, 33 (4): 304-308

ZHU Jianrong HU J icui Research of the methanogenic bacteria and structural model in the granular sludge [J]. Acta Microbiologica Sinica, 1993, 33 (4): 304-308

[11] 赵一章, 张辉. 高活性厌氧颗粒污泥微生物特征和形成机理的研究 [J]. 微生物学报, 1994, 34 (1): 45-54

ZHAO Y izhang ZHANG H ui The research of the microbial characteristics and formation mechanism of highly active anaerobic granular sludge [J]. 1994, 34 (1): 45-54

[责任编辑: 陈 峰]