

ABR 大豆蛋白废水处理系统的产氢性能分析

朱葛夫¹, 李建政¹, 吕炳南¹, 林芝红²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈高科大豆食品有限责任公司, 哈尔滨 150078)

摘要: 以大豆蛋白生产废水为原料, 对厌氧折流板反应器进行了连续流有机废水发酵产氢实验。反应器在污泥接种量为 18.03 MLVSS/L, 进水 COD 浓度为 2 000 mg/L, 水力停留时间为 16 h 及 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 等条件下启动运行, 25 d 后达到稳定运行状态。反应器稳定运行时, 厌氧活性污泥产酸发酵系统呈现典型的乙醇型发酵特性, 总产氢量为 51.05 L/d 左右, 其中第一、第二、第三和第四格室的平均产氢量分别为 12.25 L/d、15.8 L/d、13 L/d 和 10 L/d。厌氧活性污泥乙醇型发酵的形成, 主要受 pH 值这一环境因子的制约。

关键词: 制氢; 活性污泥; 发酵; 大豆蛋白废水; 厌氧折流板反应器; 产氢量

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2006)专辑 II-0196-06

Hydrogen Production by Soybean Wastewater Fermentation in an Anaerobic Baffled Reactor

ZHU Ge-fu¹, LI Jian-zheng¹, LV Bing-nan¹, LIN Zhi-hong²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Harbin High-tech Soy Protein Ltd, Harbin 150078, China)

Abstract: Hydrogen production from soybean wastewater by anaerobic activated sludge was investigated in an anaerobic baffled reactor (ABR) under continuous flow condition in this paper. The reactor started up under the conditions of the inoculants not less than 18.03 gMLVSS/L, COD 2 000 mg/L, HRT 16 h and temperature of $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. After 25 days operation, the reactor attained a stable state for hydrogen evolution with an average yield of hydrogen of 51.05 L/d and the first compartment was 12.25 L/d, the second compartment was 15.8 L/d, the third compartment was 13 L/d, the fourth compartment was 10 L/d. The dominant ethanol-type fermentation population was established in this stable state and this fermentation type was limited by pH value mainly.

Key words: hydrogen production; activated sludge; fermentation; soybean wastewater; ABR; hydrogen yield

能源是社会经济和人民生活的重要物质基础。我国能源主要以化石燃料为基础, 其储量有限, 且生产使用过程会产生大量的废气、废渣, 给生态环境造成了严重威胁^[1]。降低常规能源(煤和石油)的消

收稿日期: 2006-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金(50378025); 黑龙江省自然科学基金(E0406)和哈工大学科交叉性研究基金(HIT-MD2002.25).

作者简介: 朱葛夫(1978-), 男, 博士生. E-mail: zgfvic@163.com

耗量并开发可再生的后续能源是大势所趋^[2]。氢气进行能量转换时只产生水,是一种无碳的清洁能源,被认为是未来与电能并重而互补的主要终端载体^[3],因此开发经济高效的制氢方法具有非常重要的意义。生物制氢技术因其具有清洁、节能和不消耗矿物资源等许多优点而倍受世人关注,有关的技术研究在世界各国的共同努力下,不断取得进展^[4]。近年来,利用厌氧活性污泥对有机物的发酵作用,从有机废液中回收氢能的研究引起了人们的广泛兴趣^[5],开展了利用淀粉废水、豆腐废水以及制糖废水等废液制取氢气的研究^[6-8]。以大豆蛋白生产废水为原料,探讨了 4 格室厌氧折流板反应器(ABR)反应系统的启动与运行特性,并就运行过程中产氢速率和表征反应器运行状态的一些重要参数的变化情况进行了分析研究。

1 实验

1.1 实验装置及工艺流程

实验装置及流程如图 1 所示,其中折流式发酵生物制氢反应器由有机玻璃制成,总长 40 cm,高 50 cm,宽 10 cm,总有效容积为 34 L。反应器由 4 个格室构成,每个格室有一个下向流室和一个上向流室,下向流室宽度为 2 cm,上向流室宽度为 8 cm。下向流室的末端设有 45°倾角的导流板,将废水引至上向流室的底部中心位置。源水由计量泵泵入反应器第一格室。每个格室的侧上部设有取样口,顶部设有集气管并与水封相连。反应器外壁缠有电热丝,通过温控装置将反应器内部温度保持在(35±1)℃。

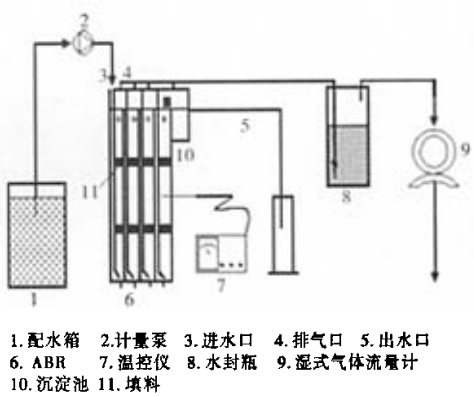


图 1 连续流试验装置及流程示意图

1.2 实验用废水

实验用水取自当地某大豆蛋白生产企业废水处理站,其水质如表 1 所示。实验用水是将原废水进行稀释,使其 COD 浓度维持在 2 000 mg/L 左右,稀释后的大豆蛋白废水的 pH 值在 7 左右。

表 1 大豆蛋白废水原水水质

指标	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD/ (mg·L ⁻¹)	温度/ ℃	pH	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	TSS/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总糖/ %	蛋白质/ (mg·L ⁻¹)
数值	5 000~ 16 300	2 250~ 8 000	25~ 40	4.2~ 5.0	1 700~ 2 550	125~ 183	21 400	71.53	1.21	14.31

1.3 污泥接种与运行控制

1.3.1 污泥接种

ABR 反应器接种污泥取当地某啤酒厂污水处理站二沉池排放污泥(脱水),含水率约为 70%~80%。接种时,将干污泥加水稀释并曝气搅拌使其混合均匀,然后等量置入 ABR 反应器的 4 个格室,每个格室的污泥接种量为 30.87 gMLSS/L(18.03 gMLVSS/L)。

1.3.2 反应器的运行控制

污泥接种完成后,反应器开始启动运行。启动时主要的控制参数为:HRT 16 h,进水 COD 浓度 2 000 mg/L,即有机负荷(OLR)为 3 kgCOD/(m³·d)。

1.4 分析项目及测定方法

实验过程中对反应系统的产气总量采用湿式气体流量计测量,氢气含量采用气相色谱法测量,pH

采用 pHS-25 型酸度计测量, ALK 采用中和滴定法, 以 CaCO_3 计, MLSS 和 MLVSS 采用重量法, ORP 采用 pHS-25 型酸度计测定, VFAs 和乙醇采用 GC-102 型气相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 液相末端发酵产物

反应器在运行 25 d 后, 系统达到相对稳定状态。此时, 各格室出水的液相末端发酵产物总量分别为 1 450.659 mg/L、1 454.187 mg/L、1 524.922 mg/L、1 376.532 mg/L 左右, 其中乙醇和乙酸之和分别占液相末端发酵产物总量的 72.64%、71.37%、65.85%、89.27% (表 2), 说明系统形成了典型的乙醇型发酵^[9]。乙醇型发酵, 被认为是有机废水发酵法生物制氢最佳的产氢发酵类型^[10]。

表 2 稳定阶段各格室出水的液相末端发酵产物及组成

	乙醇/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙酸/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	丙酸/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	丁酸/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	发酵产物总量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙醇和乙酸占总 产物的百分比/%
一格室	107.897 4	945.884	271.516 2	125.361 2	1 450.659	72.64
二格室	96.548 9	941.271 2	288.565 3	127.801 2	1 454.187	71.37
三格室	99.777 1	904.386 3	279.466 1	213.836 4	1 524.922	65.85
四格室	957.177 9	261.669 7	157.684 8	未检出	1 376.532	89.27

2.2 产氢速率

图 2 反映的是 ABR 各格室在启动、污泥驯化过程以及稳定运行阶段的产氢速率变化情况。由于受到温度、pH 以及氧化还原电位(ORP)等环境条件变化和水质的影响, 反应器启动的前 5 d, 各格室的产氢速率较低, 且波动较大。从第 6 d 开始, 各格室的产氢速率开始逐渐增加, 其中第二格室的产氢速率在第 6 d 即进入了指数增长期。第一、第三和第四格室在进入指数增长期前, 均经历了一个产氢速率增加很慢的停滞期, 其中第一和第三格室在运行的第 13 d 后进入指数增长期, 而第四格室直到 18 d 之后才进入指数增长期。分析认为, 反应器在启动运行的前 5 d 表现出的产氢速率的较大波动, 是接种污泥经历从好氧到厌氧的剧烈环境变化的反映, 而停滞期是活性污泥经历的驯化过程。由于水质变化造成的冲击作用, 对第一格室的影响最大, 而第一格室的缓冲作用则为后续格室创造了相对平和的环境条件, 这可能是第二格室要先于第一格室进入指数增长期的主要原因。前 3 个格室的微生物已将大部分的可生化有机物发酵降解, 进入第四格室的可被产酸发酵细菌直接利用的有机物浓度相对降低, 基质的限制作用是导致第四格室最后进入指数增长期, 且增长速度相对较慢的主要原因。各格室的产氢速率均在运行的第 25 d 左右达到运行的稳定状态。在 25 d (至第 33 d) 之后的稳定运行期, 第二格室的产氢速率最高, 平均为 15.8 L/d; 其次是第三格室, 平均为 13 L/d; 第一格室的平均产氢速率为 12.25 L/d, 比第二和第三格室均低; 第四格室的平均产氢速率最低, 平均为 10 L/d。

2.3 pH 和 ALK

图 3 和图 4 反映的是 ABR 系统在污泥驯化过程中 pH 值和 ALK 的变化情况。从图 3 中可以看出, 尽管进水 pH 值始终保持在 7.0 左右, 但反应器各个格室内的 pH 值在启动初期即发生了很大变化, 在 3 d 内, 第一格室至第四格室的 pH 值分别降低到了 4.2、4.5、4.5 和 5.0 左右; 至运行的第 9 d, 第一格室至第三格室内的 pH 值达到最低值(分别为 3.58、3.57 和 3.78), 并在第 10~20 d 的运行中保持了这一状态; 20 d 之后开始逐渐增加, 并在 25 d 之后的运行中分别稳定在 4.4、4.5 和 4.6 左右。第四格室由于受到前 3 个格室的“保护作用”, 内环境的变化相对缓和, 其 pH 值在运行的第 4 d 达到 4.85 后的运行中, 降低幅度不再显著, 进入稳定状态后(第 25~33 d), 其值维持在 4.7 左右。ABR 在启动初期, 接

种污泥仍然保持了好氧活性污泥代谢水平高的特点,在高浓度有机废水进入反应器时,大量微生物对有机物的不彻底氧化(产酸发酵作用),产生了大量的有机挥发酸,致使反应器内 pH 值的迅速降低。因水质带来的这种冲击作用,对第一格室的影响最大,这也是其 pH 值在运行的整个过程中始终低于其他后续格室的主要原因。pH 4.5 左右的酸性环境,为厌氧活性污泥形成乙醇型发酵菌群创造了适宜的环境条件^[9]。在此可以发现,各格室 pH 值达到稳定期的时间与其产氢速率达到稳定期的时间是一致的。

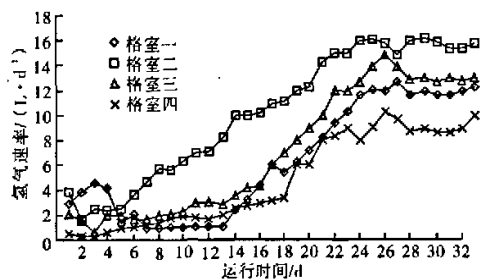


图2 反应器运行过程中氢气产率变化

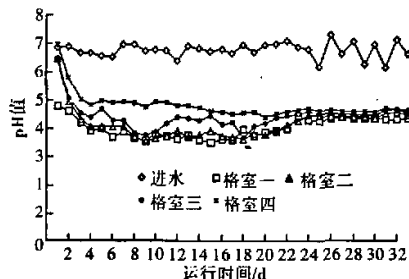


图3 反应器运行过程中 pH 的变化

从图 4 中可以看出,反应系统各个格室的碱度从启动开始直至运行的第 16 d,整体上呈下降趋势,在第 16 d 之后的运行中,第一、第二、第三和第四格室的 ALK 分别稳定在 213 mg/L、263 mg/L、313 mg/L 和 332 mg/L 左右。ALK 是厌氧活性污泥发酵产氢系统抗冲击负荷能力的基础,ALK 先于 pH 值达到稳定状态,为系统内的 pH 值的回升并最终达到稳定状态奠定了基础。

2.4 ORP

污泥接种完成后,ABR 即处于相对封闭的状态,由于大量好氧菌及兼性菌的代谢耗氧作用,导致反应器内的 ORP 迅速下降,微生物的代谢活性也因此受到抑制。当开始启动运行时,由于高浓度有机废水夹带的溶解氧和其他氧化物质的存在,致使系统内 ORP 呈现出上升趋势。如图 5 所示,在 ABR 反应器运行初期,第一、第二、第三和第四格室的 ORP 从第 3 d 的 -275 mV、-294 mV、-322 mV 和 -325 mV 分别上升到第 8 d 的 -197 mV、-260 mV、-293 mV 和 -301 mV。在之后的运行中,系统内 ORP 持续下降,直到运行的第 19 d 达到最低值后开始回升;运行到第 29 d 之后,各格室的 ORP 才达到相对稳定状态,分别约为 -290 mV、-320 mV、-330 mV 和 -345 mV。

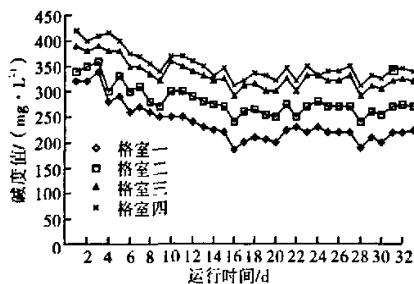


图4 反应器运行过程中 ALK 的变化

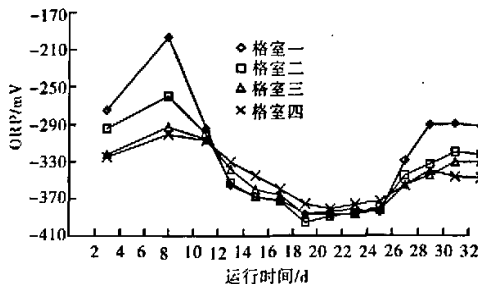


图5 反应器运行过程中的 ORP 的变化

综合分析液相末端发酵产物(表 2)、产氢速率(图 2)、pH 值(图 3)、ALK(图 4)和 ORP(图 5)在反应器运行过程的变化情况可知,厌氧活性污泥乙醇型发酵的形成,主要受 pH 值这一环境因子的制约,而厌氧活性污泥的群落演替是和环境因素相互作用的,ORP 落后于乙醇型发酵的形成而达到稳定状态的实验结果,恰恰证明了这一生态学原理。

2.5 系统运行生物量的变化

启动后的前6 d,反应器中的生物量有所减少(图6),这是由于部分微生物不能适应新环境而被淘汰所致。之后,随着运行时间的推移,反应器中的生物量逐渐增加,25 d后系统第一、第二、第三和第四格室的生物量分别稳定在 36 gMLVSS/L、32.42 gMLVSS/L、31.11 gMLVSS/L 和 30.25 gMLVSS/L 的水平。根据驯化过程的 MLVSS/MLSS(图6)与产氢速率(图2)的变化情况分析,厌氧活性污泥的活性经历了一个逐渐增加的变化过程。这些现象都证明,种泥在接种到发酵生物制氢反应器中之后的驯化过程中,经历了一个从不适应到适应,从适应到活性逐渐增强的演变过程。在整个运行过程中,活性污泥的活性指数 MLVSS/MLSS 一直保持较高的水平,在第25 d达到乙醇型发酵后,各个格室污泥活性系数都保持在0.7以上,而第二格室的污泥活性最高,为0.8,这也是第二格室氢气产量最高的原因,同时系统内较高的生物活性也是保证 ABR 高效产氢的关键。

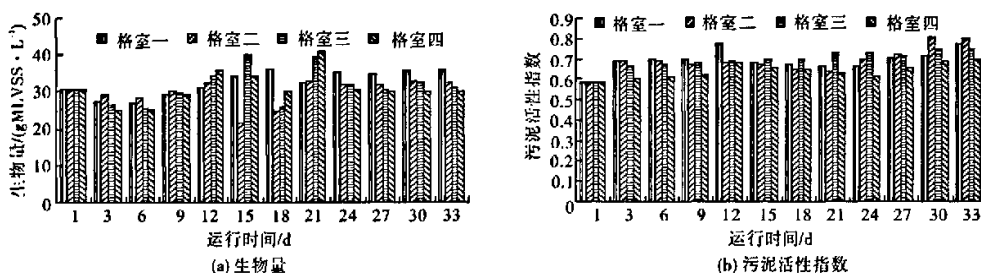


图6 生物量及污泥活性指数的变化

3 结论

a. 利用 ABR 以大豆蛋白生产废水为底物进行发酵制氢,在污泥接种量不低于 18.03 MLVSS/L,进水 COD 浓度为 2 000 mg/L、HRT 为 16 h、 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 等条件下,发酵生物制氢反应系统可在 25 d 左右完成乙醇型发酵菌群的驯化,在系统稳定的运行状态下,第一、第二、第三和第四格室的产氢量分别为 12.25 L/d、15.8 L/d、13 L/d 和 10 L/d。

b. 厌氧活性污泥的群落演替是和环境因素相互作用的。厌氧活性污泥乙醇型发酵的形成,主要受 pH 值这一环境因子的制约,ALK 的稳定则为 pH 值的稳定奠定了基础,系统内 ORP 的稳定,则需要在厌氧活性污泥的微生物群落达到稳定后才能够实现。

参考文献

- [1] Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N. Effect of CO_2 Removal on Hydrogen Production by Fermentation[J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 559-563.
- [2] Veziroglu T N. Quarter Century of Hydrogen Movement 1974-2000[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 1143-1150.
- [3] John Benemann. Hydrogen Biotechnology: Progress and Prospects[J]. Nature Biotechnology, 1996, 14(9): 1101-1103.
- [4] Zhu Huguang, Tomoo Suzuki, Anatoly A, et al. Hydrogen Production from Tofu Wastewater by Rhodospirillum rubrum Immobilized in Agar Gels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 305-310.
- [5] 刘敏, 任南琪, 丁杰, 等. 糖蜜、淀粉与乳品废水厌氧发酵法生物制氢[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 65-69.
- [6] Tanisho S, Shiwa Y. Continuous Hydrogen Production from Molasses by the Bacterium Enterobacter Aerogenes[J]. Int J Hydrogen Energy, 1994, 19: 807-812.
- [7] Yoshiyuki Ueno, Seiji Otsuka, Masayoshi Morimoto. Hydrogen Production from Industrial Wastewater by Anaerobic Mi-

- croflora in Chemostat Culture[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1996, 82(2):194-197.
- [8] Lay Jiunn-Jyi, Lee Young-Joon, Tatsuya Noike. Feasibility of Biological Hydrogen Production from Organic Fraction of Municipal Solid Waste[J]. *Water Research*, 1999, 33(11):2579-2586.
- [9] Ren Nanqi, Wang Baozhen, Huang Juchang. Ethanol-type Fermentation from Carbohydrate in High Rate Acidogenic Reactor[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 54(5):428-433.
- [10] 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.