

厌氧活性污泥与几株产氢细菌的 产氢能力及协同作用研究

李白昆

吕炳南 任南琪

(北方交通大学土木建筑系,北京 100044) (哈尔滨建筑大学市政与环境学院)

摘要 在厌氧污泥处理高浓度有机废水的基础上,为了提高厌氧产氢细菌的产氢能力,采用间歇厌氧培养实验对产氢菌群产氢能力进行了研究.在厌氧发酵污泥中分离产氢纯菌,根据对厌氧发酵污泥与纯菌的产氢能力及协同作用的研究,表明菌种间协同作用导致了污泥的产氢能力较纯菌高,以白糖为供氢体,最大产氢能力达 76.4 mL/(g·h).提出:在实际应用中,应充分利用菌种间协同作用,使厌氧产氢生态系统稳定,产氢量大.

关键词: 发酵产氢;种间协同作用;产氢能力.

1 前言

在新能源的开发利用这一研究领域,人们普遍将注意力集中在有“清洁能源”之称的 H_2 上,常规的制氢方法主要有:水电解法,水煤气转化法,甲烷裂解法等,这些方法制氢成本高,无法获得廉价的 H_2 ,因此需寻求制氢效率高、成本低的技术,开拓 H_2 使用的前景.

目前欧美、日本正在研究和开发生物制氢技术,以克服常规制氢方法的弱点,在一定程度上促进了该项技术的进一步推广及使用,但存在问题是固定化细胞产氢系统复杂,试验仅为试管内分批培养,试验周期短,氢气产量低^[1].现有资料报道,较高产氢量有:深红螺菌(*Rhodospirillum rubrum*)以谷氨酸为氮源,以乳酸为供氢体,产氢量为 20 mL/(g·h),气体组成 H_2 为 70%—75%, CO_2 为 25%—30%^[2].Kaube 采用聚丙烯酰胺凝胶包埋丁酸芽孢杆菌属(*trid-iumbutyricum*),利用葡萄糖为供氢体,37℃条件下,可连续产氢 20 天,最大产氢能力为 1.8—3.2 L/(L·d)^[3].

本项实验直接采用厌氧活性污泥处理高浓度有机废水的同时,制取氢气,充分利用厌氧活性污泥的特性,将污水处理与生物制氢工艺相结合,在产酸相厌氧污泥中分离纯菌,筛选出产氢能力最高的纯菌.测定厌氧活性污泥在不同环境条件(COD 浓度, pH 值,温度)下的产氢能力,提出厌氧产氢的最佳环境条件,为今后产氢菌的理论研究和应用提供了必要的理论依据.

2 试验方法

本项研究的种泥取自哈尔滨制革厂的好氧活性污泥,置于静态厌氧培养罐进行培养驯化.培养环境为 COD = 25000 mg/L, pH = 4.0—5.0,温度 $T = 36^\circ C$.静态培养罐体积为 2L.试验底物采用白糖,补充少量 N、P,使污水中 COD N P = 500—1500 5 1.

在厌氧污泥产氢过程中,氢气的纯度是最大的问题.本项实验中采用降低 pH 值的方法抑制产甲烷菌的生长.产甲烷菌的适宜 pH 值为 7.0 左右.静态培养罐中 pH 值为 4.0—5.0,这样就形成了厌氧发酵的产酸段,阻断了产甲烷段,为厌氧活性污泥降解有机物、产生有机酸和

第一作者简介:女,27岁,讲师(硕士)

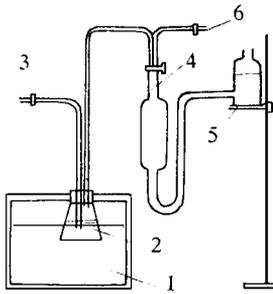


图 1 厌氧静态测氢装置

1 恒温水箱 2 锥形瓶 3 进料管
4 气体测定仪 5 水准瓶 6 取样口

Fig. 1 A static equipment to measure the activity of anaerobic hydrogenogenic bacteria

氢气创造了良好的条件,增加了发酵气体中氢气的浓度.经过两个月的培养,测定结果表明发酵气体中仅含 H_2 、 CO_2 ,且 H_2 含量达 50%,产气旺盛,即采用改进的 Hungate 厌氧分离法对厌氧产氢污泥进行分离纯化^[4],本试验共分离出 12 种产氢菌,经过筛选,选出 4 种产氢能力较高(比产氢能力 $> 15\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$)的菌株(编号分别为 No. 1, No. 4, No. 5, No. 6),再从中选出产氢能力最高(比产氢能力 $= 50.04\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$)的纯菌(No5).

在产氢能力试验中,分别取厌氧活性污泥 50mL, No. 5 纯菌 10mL,再加入含有白糖的 20mL 培养液,倒入容积为 100mL 锥形瓶.用恒温水浴控制温度,采用静态产氢试验装置测定产氢能力(如图 1).

3 试验结果及分析

3.1 不同环境条件下,厌氧活性污泥与 No. 5 纯菌产氢的结果与分析

3.1.1 不同 COD 浓度下,厌氧活性污泥与 No. 5 纯菌产氢的结果与分析 试验环境为 $\text{COD} = 15000\text{mg}/\text{L}$, $\text{pH} = 4.0$, 温度 $T = 36^\circ\text{C}$, 测定结果见表 1 和表 2. 可以看出,发酵气体中仅含 H_2 、 CO_2 , 且 H_2 含量占 50% 左右. 在低浓度 ($\text{COD} = 15000\text{—}100000\text{mg}/\text{L}$) 时,污泥与纯菌的产氢能力随基质浓度升值而升高. 至 $\text{COD} = 40000\text{mg}/\text{L}$ 左右,产氢能力达到最高值,污泥和纯菌的最高产氢能力分别为 $65\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $51\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$. 此后,产氢量随基质浓度的升高而降低. 这是因为,基质浓度的升高引起水的活度(a_w)逐渐下降,直至超出细胞耐性下限,细胞活性受到抑制,则产氢量下降.

表 1 不同 COD 浓度条件下,厌氧活性污泥产氢情况

Table 1 Hydrogenogenic ability of anaerobic active sludge in different COD concentrations

COD 浓度, mg/L	MLSS, g/L	总产气量, mL	气体组成, %		最大产氢能力, mL/(g·h)
			H_2	CO_2	
15381	1.56	50	47	53	37.3
30000	1.23	75	39	61	23.4
43050	1.60	110	52	48	65.0
60000	1.78	100	45	55	31.5
70860	1.14	70	55	45	36.6
101333	0.81	60	52	48	37.6

表 2 不同 COD 浓度条件下, No. 5 纯菌产氢情况

Table 2 Hydrogenogenic ability of No. 5 pure bacterium in different COD concentrations

COD 浓度, mg/L	MLSS, g/L	总产气量, mL	气体组成, %		最大氢能力, mL/(g·h)
			H_2	CO_2	
19577	3.5	44	53.5	46.4	25.0
34653	3.5	110	51.0	49.0	51.0
39694	3.0	95	48.3	51.7	33.8
79632	3.5	65	42.0	58.0	27.75
109488	4.0	53	43.2	56.8	14.0

3.1.2 不同 pH 值条件下,厌氧活性污泥与 No. 5 纯菌产氢的结果与分析

测定环境为 $\text{pH} = 3.0\text{—}6.0$ 范围内, COD 浓度选用 $\text{COD} = 40000\text{mg}/\text{L}$, 温度 $T = 36^\circ\text{C}$, 测定结果见表 3 和表 4. 可以看出,在低 pH 值环境中 ($\text{pH} = 3.0\text{—}5.0$), No. 5 纯菌的产气量高于污泥. 这表明, No. 5 纯菌适宜于在酸性较强的条件下生长, 而混菌中其它菌株(如 No. 1, No. 4, No. 6)适宜于酸性较弱的环境. 因此,在强酸性环境 ($\text{pH} = 3.0$) 中, No. 5 菌种起主要作用. 至 $\text{pH} = 5.0$ 时,污泥与纯菌产气量达到最大值,最大产氢能力分别为 $76.4\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和

80 mL/(g·h), pH = 5.5 时,二者的产气量和最大产氢能力均跌至最低点.至弱酸环境(pH = 6.0)时,污泥中其它一些发酵细菌(No. 1, No. 4, No. 6)活性发挥出来,而 No. 5 菌种活性受到抑制.因此,在弱酸环境中,污泥的产气量较纯菌高.

表 3 不同 pH 值条件下,厌氧活性污泥产氢情况

Table 3 Hydrogenogenic ability of anaerobic active sludge in different pH conditions

pH	MLSS, g/L	总产气量, mL	气体组成, %		最大产氢能力, mL/(g·h)
			H ₂	CO ₂	
3.0	1.32	30	33	67	2.97
4.0	1.22	80	44	56	45.1
5.0	1.57	150	60	40	76.4
5.5	1.43	45	44	56	30.8
6.0	1.10	70	44	56	50.6

表 4 不同 pH 值条件下, No5 纯菌产氢情况

Table 4 Hydrogenogenic ability of No. 5 pure bacterium in different pH conditions

pH	MLSS, g/L	总产气量, mL	气体组成, %		最大产氢能力, mL/(g·h)
			H ₂	CO ₂	
3.0	5.0	90	55.6	44.4	33.3
4.0	3.5	110	55.6	44.4	57.7
5.0	3.5	135	50.0	50.0	80.0
5.5	3.5	40	52.0	48.0	21.0
6.0	4.5	60	43.4	56.6	23.0

3.1.3 不同温度条件下,厌氧活性污泥产氢的结果与分析

测定环境为温度 = 28—42, pH = 5.0, COD 浓度选用 COD = 40000 mg/L. 测定结果见表 5. 试验结果表明:在 28 至 36 之间,污泥的产氢量和最大产氢能力随温度增加而增加.这是因为,产氢产乙酸菌属中温型微生物,适宜温度范围为 20—35. 低温时,酶的活性受到抑制.随着温度升高,酶的活性逐渐发挥,至 36,产氢量达到最高值,最大产氢能力为 76.4 mL/(g·h).但是,温度继续升高,细胞活性下降.至 39—42,产氢能力下降.

表 5 不同温度条件下,厌氧活性污泥产氢情况

Table 5 Hydrogenogenic ability of anaerobic active sludge in different temperature

温度, °C	MLSS, g/L	总产气量, mL	气体组成, %		最大产氢能力, mL/(g·h)
			H ₂	CO ₂	
28	1.30	65	51.0	49.0	27.2
30	1.60	85	46.3	53.7	31.4
33	1.37	92	60.0	40.0	64.0
36	0.57	150	60.0	40.0	76.4
39	1.35	117	50.9	49.0	54.5
42	1.40	108	52.0	48.0	40.4

3.2 菌种间协同作用

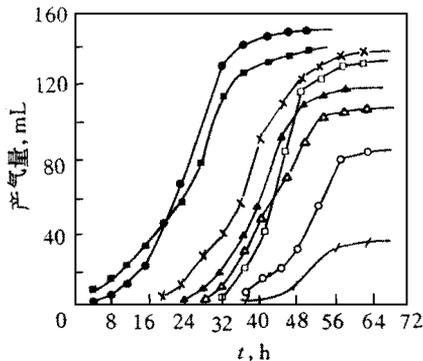


图 2 菌种间协同作用的产气曲线

Fig. 2 Hydrogenogenic curve of coordination between bacteria

在菌种种间协同试验中,分别取生长状况良好的 No. 1、No. 4、No. 5、No. 6 纯菌各 10mL,按照 6 种混合组成加以混合. 在 $COD = 35000\text{mg/L}$, $pH = 5.0$, 温度 $T = 35$ 的环境下,测定产氢能力,产氢曲线见图 2. 图中还附有在相同环境条件下, No. 4、No. 5 纯菌的产气曲线.

图 2 表明,就纯菌产气量而言, No. 5 纯菌高于 No. 4 纯菌. 在纯菌产气量实验中,也表明了 No. 5 纯菌是产气量最高的纯菌. 然而,在产气量和反应停滞期两方面,与混合菌种相比, No. 5 纯菌明显处于劣势. 6 种混合组成中,厌氧活性污泥产气量最大,反应停滞期最短. 其次为厌氧活性污泥和 No. 5 纯菌的混合物,然后是 4 种纯菌的混合物. 这是因为一个稳定的群落,应是物种种类多. 高度多样化的微生物生活在生态系统中,它们之间的平衡,实际上是通过一系列十分复杂的相互关系来维持的^[5]. 多种类细菌间的协同作用,使代谢产物不易积累,相互创造有利的生存环境,使各菌群的代谢活性充分发挥. 在反应初期,厌氧活性污泥和 No. 5 纯菌的混合物与厌氧活性污泥产气曲线相似,但是到反应后期,产气量低于厌氧活性污泥. 这是因为,在反应初期, No. 5 纯菌的优势繁殖导致了基质的快速消耗,到反应后期,低基质浓度成为产气的制约因素,限制了产气量. 基于以上产气量实验,本文认为:菌种的多样化在生境中所起的作用高于单一高效菌株的作用. 在实际反应中,应选用不同产氢菌进行混合,充分利用菌种间协同作用,以达到最佳产氢效果.

4 结论

1. 在间歇产氢试验中,厌氧活性污泥与纯菌发酵产氢的最佳环境条件 $COD = 40000\text{mg/L}$, $pH = 5.0$, 温度 $T = 36$.
2. 菌种间协同作用在发酵产氢中发挥着巨大作用,结合试验结果,作者建议:在实际运行中,将多种菌种混合,使生态系统稳定性高,产氢最大.
3. 在最佳环境条件下,厌氧活性污泥的最大产氢能力为 $76.4\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

参考文献

- 1 任南琪,王宝贞. 有机废水处理生物制氢技术. 中国环境科学,1994,14(6):413—415
- 2 陈陶声,居乃琥编著. 固定化酶理论与应用. 北京:轻工业出版社,1987:326—328
- 3 Chadiwich L J and Irgens R L. Applied Environmental Microbiology Fed,1991,57(6):594—595
- 4 俞毓馨等编著. 环境工程微生物检验手册. 北京:中国环境科学出版社,1990:150
- 5 翁稣颖等著. 环境微生物学. 北京:科学出版社,1985:120

1996-07-04 收到

THE BIO-PRODUCING HYDROGEN ABILITY AND COORDINATION OF ANAEROBIC ACTIVE SLUDGE AND HYDROGENOGENIC BACTERIA

Li Baikun

(Northern Jiaotong University ,Beijing 100044)

Lu Bingnan , Ren Nanqi

(Haerbin University of Civil Engineering ,Haerbin ,150001)

ABSTRACT Based on the anaerobic treatment of high concentration wastewater ,batch anaerobic culture was employed to study the hydrogenogenic bacteria. The pure hydrogen producing bacteria were selected from anaerobic fermentation sludge. It was found that the bio-producing hydrogen ability of mixed bacterium was higher than that of pure bacteria because of the coordination among bacterium. By using refined sugar as substrate ,the largest capacity H_2 production was 76.4mL/ (g ·h) . The authors propose that in the practical operation the coordination among bacterium should be fully utilized to stabilize the ecological system so that the value of bio-producing hydrogen would be increased.

Keywords ability , bio-producing hydrogen , ecology , coordination.