

文章编号: 0254-0096 (2002) 02-0252-05

有机废水发酵法生物制氢中试研究

李建政, 任南琪, 林 明, 王 勇

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 利用厌氧细菌的产酸发酵作用进行生物制氢的生物制氢技术, 在世界范围内受到普遍重视。然而, 多数研究都集中在纯菌种的产氢机理上, 而对混合菌种的研究较少。该文在小试研究成果的基础上, 利用驯化的厌氧活性污泥进行了中试规模的生物制氢试验研究, 获得了 $30\text{mol/kgVSS}\cdot\text{d}$ 的持续产氢能力。试验结果表明, 将运行参数控制在温度 35°C 、 $\text{pH}4.0\sim4.5$ 、 $\text{HRT}4\sim6\text{h}$ 、 $\text{ORP}-100\sim-125\text{mV}$ 、进水碱度 $300\sim500\text{mg/L}$ (以 CaCO_3 计)、容积负荷 $35\sim55\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ 等范围时, 发酵法生物制氢反应器的最大持续产氢能力可达 $5.7\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。中试制氢反应器具有良好的抗负荷冲击能力和运行稳定性, 对制糖废水中的 COD 去除率可达到 20% 以上, 去除单位 COD 可获得 26mol/kgCOD 的产氢率。

关键词: 活性污泥; 厌氧; 产酸发酵; 制氢; 中试

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

氢气作为一种理想的可替代传统化石能源的新型能源物质, 已得到世界的公认, 相关的资源开发和应用技术研究已取得了许多成果^[1]。利用光及细菌和厌氧发酵微生物对生物质及水的分解作用来生产氢气, 不仅可节省能源, 同时也不会对环境造成危害, 是一种新型的能源清洁生产技术。其中, 利用厌氧微生物的产酸发酵过程进行氢气生产的生物技术, 受到了人们的充分重视^[2~7]。然而, 目前的国内外研究, 无论是采用纯菌种还是驯化的活性污泥, 还都停留在实验室小试研究阶段, 试验数据也是短期运行的结果, 距工业化生产的要求还相去甚远。

利用驯化的厌氧活性污泥进行生物制氢, 可避免利用纯菌种所必须的纯菌分离、扩大培养、接种及固定化等一系列配套技术和设备, 在大幅度降低生物制氢成本的同时, 也使生产工艺变得简单和易于操作。为了探索利用混合菌种——驯化的厌氧活性污泥进行工业化生物制氢的可行性, 本文在小试研究的基础上^[8], 进行了中试规模的有机废水发酵生物制氢技术研究。

1 工艺流程及试验方法

有机废水发酵法生物制氢中试研究所采用的工艺流程如图 1 所示, 其中生物制氢反应器属连续流搅拌槽式反应器, 由小试研制的高效发酵产氢反应器 (国家专利: 9211474. 1) 按照单位混合液体积功率消耗相似原则放大而成^[9], 总容积 2m^3 , 有效容积 1.48m^3 , 搅拌功率 1.5kW , 搅拌速率为 60r/min 。

中试研究所采用的种泥, 是取自生活污水排放沟的底泥, 经淘洗过滤后接种于中试反应器中, 污泥驯化工作同时开始。中试所采用的有机废水, 是由哈尔滨和平糖厂的废糖蜜经水稀释并投加一定量的 N、P 营养物质配制而成。污泥驯化开始时, 采用小试研究所得到的最佳工艺控制参数^[8,10], 对中试制氢反应器进行控制运行。小试研究证明, 发酵生物制氢反应器的最佳运行状态总是伴随乙醇型发酵的发生而出现, 因此, 乙醇型发酵的发生与维持, 是发酵生物制氢反应器运行状态良好的证明。

中试系统启动 40d 后, 反应器开始有大量发酵气体产生 (约 60L/d), 液相末端产物中的乙醇和乙酸含量达到 60% 以上, 废水发酵实现了乙醇型, 污泥驯化基本完成, 试验转入正式运行阶段。在正式运行期间, 乙醇和乙酸在液相末端产物中维持在

收稿日期: 2001-01-03

基金项目: 国家重点基础研究资助项目 (G2000026402)

80 %以上, 表 1 所示是运行各阶段末期对反应器运行状况的一组监测数据。

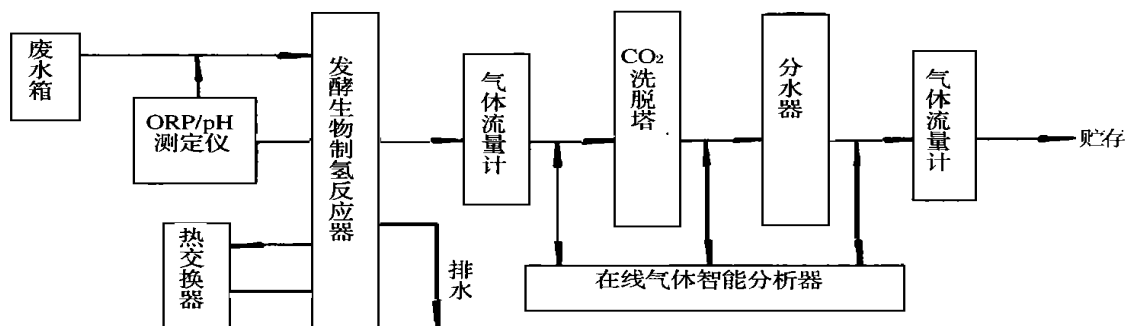


图 1 有机废水发酵法生物制氢中试研究工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set up

表 1 中试运行各阶段的 COD 去除率、酸化率和液相产物组成

W: 发酵末端产物总量

U: 未检出

Table 1 Changes of COD removal, VFAs and the acidogenic ratio against operating time

运行时间/d	HRT/h	进水 COD/mg L ⁻¹	COD 去除率 / %	W/mg L ⁻¹	酸化率/ %	液相产物中各组分百分比/ %				
						乙醇	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸
40	10.57	4040	22.4	1266	31.3	6.78	53.70	1.03	33.00	5.48
70	10.57	2554	37.9	624	24.4	2.58	71.05	U	24.51	1.86
90	10.57	1846	31.3	421	22.8	1.70	88.93	0.52	8.86	U
120	10.57	5052	28.1	1452	28.7	60.00	34.96	0.15	4.88	U
150	5.92	4184	20.8	1728	41.3	34.26	18.37	9.15	16.32	21.90
180	4.11	4124	22.3	2103	51.0	32.60	59.87	3.81	3.73	U

2 结果及分析

2.1 有机负荷与产氢速率

中试研究中, 在控制适宜的温度, pH 值、氧化还原电位 (ORP) 及搅拌器搅拌速率等条件下 (见 2.2), 对发酵生物制氢反应器的最适有机负荷范围及最大产氢能力进行了研究。

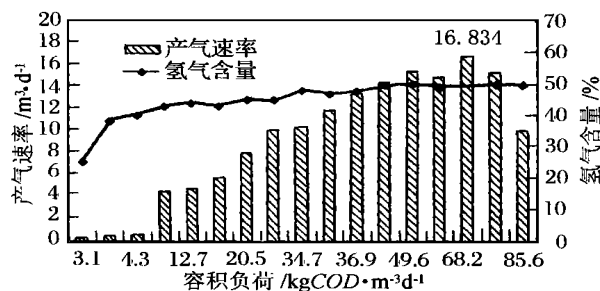


图 2 容积负荷对产氢速率的影响

Fig. 2 Influence of organic loading rate on hydrogen yield

从有机负荷对产氢速率的影响 (图 2) 来看, 在较低负荷条件下, 生物制氢反应器的产气速率随容积负荷的增加而迅速增加, 在容积负荷达到 40kg COD/m³·d 后, 产气速率不再随容积负荷的增加而有明显变化, 基本稳定在 15.5m³/d 的水平上,

产气速率为 7.2m³/d (4.9m³/m³·d) 左右。此时, 若以石灰乳调节进水碱度为 300 ~ 500mg/L (以 CaCO₃ 计), 制氢反应器的最大持续产气速率可提高到 16.8m³/d, 持续产氢速率可达 8.4m³/d (容积负荷 68.21kg COD/ (m³·d), HRT4.11h), 即 5.7m³/ (m³·d)。当容积负荷超过 70kg COD/ (m³·d) 后, 反应器产氢速率出现下降趋势。从气相组分分析结果来看, 发酵气中氢的含量随着有机负荷的增加也呈上升趋势。当容积负荷增至 35kg COD/ (m³·d) 以上时, 气体中氢的含量维持在 50 % 的水平。由此分析, 发酵生物制氢反应器的最适有机负荷范围似乎应是 35 ~ 70kg COD/ (m³·d)。

但是, 从基质的比产氢速率的角度分析, 则将生物制氢反应器的容积负荷控制在 35 ~ 55kg COD/ (m³·d) 的范围较为适宜。从图 3 可以看出, 在容积负荷小于 10kg COD/ (m³·d) 的低负荷运行阶段, 随着有机负荷的提高, 反应器的比产氢速率迅速增大; 当容积负荷达到 35kg COD/ (m³·d) 之后, 比产氢速率不仅不随有机负荷的增加而增加, 反而有缓慢下降的趋势; 当有机负荷达到大于 55kg COD/ (m³·d) 的水平时, 这种下降趋势更加显著。

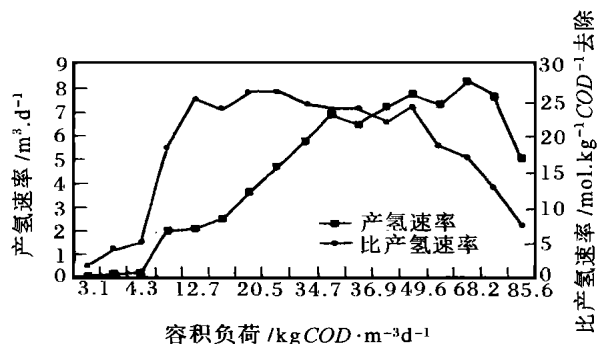


图3 容积负荷对基质比产氢速率的影响

Fig. 3 Influence of organic loading rate on hydrogen production ratio

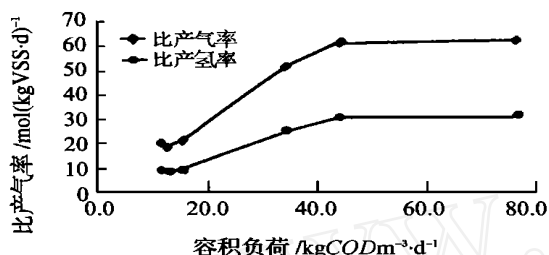


图4 容积负荷对活性污泥比产氢速率的影响

Fig. 4 Influence of organic loading rate on hydrogen production rate of anaerobic activated

中试运行各阶段对厌氧活性污泥的比产气速率测试结果 (图 4) 证明, 容积负荷达到大于 $40 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的水平值以后, 单位生物量的比产氢速率不再随容积负荷的提高而提高, 基本维持在 $30 \text{ mol} / \text{kg VSS} \cdot \text{d}$ 的水平。但由于生物量在一定负荷范围内, 会随着基质浓度的提高而增长, 所以反应器的总产氢量仍会随容积负荷的增加而增加 (图 3)。

表 2 中试运行各阶段进水 pH 值与出水 pH 值的变化情况

Table 2 Influent and effluent pH referring to the operating time sludge.

容积负荷 / $\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	进水 pH	出水 pH	容积负荷 / $\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	进水 pH	出水 pH	碱度 [*] / mg L^{-1}
3.11	7	5.1	27.98	7.1	4.0	240
3.83	7.7	4.7	36.94	8.6	4.0	280
4.28	8.7	4.6	38.84	9.1	4.1	308
11.47	9.7	4.3	44.48	8.5	4.3	340
12.70	9.4	4.5	49.64	8.1	4.0	320
15.49	8.3	4.4	55.30	11.2	4.0	568
20.48	8.9	4.3	56.68	9.4	4.2	376
			68.21	10.7	4.5	740

*碱度以 CaCO_3 计

2.2.2 pH 值

从表 2 可知, 中试制氢反应器的进水 pH 值虽然在 7~11 范围内变化很大, 但其出水 pH 值始终

综合以上分析, 发酵生物制氢反应器的最适有机负荷范围应为 $35 \sim 55 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 最大持续产氢速率为 $5.7 \text{ m}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 基质比产氢速率为 $26 \text{ mol} / \text{kg COD}$ (去除) 厌氧活性污泥的比产氢速率为 $30 \text{ mol} / \text{kg VSS} \cdot \text{d}$ 。

2.2 工程控制参数

2.2.1 温度

微生物都有其适宜生长的温度范围, 不同的微生物种群, 其生长的最适温度范围也不一样。最适生长温度是就繁殖速度, 或细胞产量, 或发酵速率, 或某一代谢产物具体而言的。因此, 微生物群体生长处于最佳状态时, 其某一代谢反应并不一定能达到最佳水平。研究证明^[8,10], 对于发酵生物产氢代谢而言, 当温度控制在 $35 \sim 38$ 范围时, 反应器中的厌氧活性污泥在中温范围内具有较快的发酵速度, 其产气率及有机物酸化率达最大。由中试运行结果 (图 5) 来看, 温度对发酵末端产物组成影响不大。

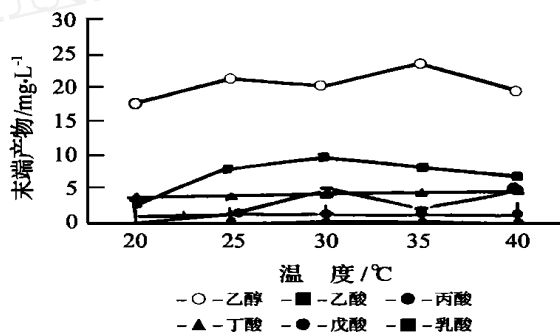


图5 温度对发酵末端产物组成的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the VFAs produced by fermentation

保持在 $4.0 \sim 4.5$, 废水的乙醇型发酵也未受到影响。这一事实证明, 乙醇型发酵一旦实现, 发酵生物制氢中反应器中的微生物生态体系即具备了较强

的稳定性和抗冲击能力。

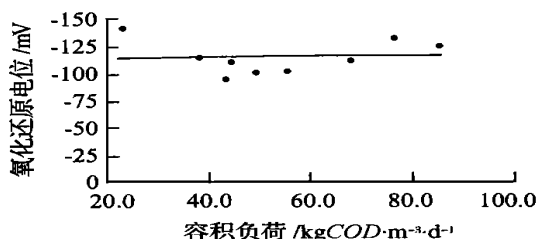


图 6 反应器内 ORP 在运行过程中的变化

Fig. 6 Oxidation - reduction potential inside the bioreactor at different organic loading rate

2.2.3 氧化还原电位

ORP 是微生物正常生长繁殖不可缺少的生态因子之一，对微生物的生存状态有着重要影响。本中试研究中，采用在线 ORP/pH 测定仪对反应器的 ORP 进行了考察。结果（图 6）表明，在生物制氢反应器正常运行期间，容积负荷虽有较大提高，但反应器中的氧化还原电位 ORP 基本保持在 $-100 \sim -125 \text{ mV}$ 的范围，呈现出一定的稳定性。

2.2.4 水力停留时间 (HRT)

有机基质进入生物制氧反应器后，在各种微生物作用下水解、发酵产酸，同时释放 H_2 和 CO_2 ，有机物在反应器中的停留时间对这一代谢过程发生的程度有直接制约作用。停留时间过短，产酸发酵过程进行得不充分；停留时间过长，会影响反应器效能的发挥。试验结果（图 7）表明 HRT 在小至 3.9 h 时，反应器对有机基质仍具有相当高的酸化率，说明 3.9 h 的停留时间可满足微生物水解、产酸代谢所需要的必要时间。但是，由于受反应器沉淀区体积的限制，此时出水中的悬浮物含量达到了 375 mg/L 之多，运行中可观察出水中有大量污泥絮体流出。大量菌体的流失，最终必然会导致反应器产氢量的下降。根据试验结果，对于易降解的制糖废水，生物制氢反应器的 HRT 维持在 4 ~ 6 h 较为适宜。

2.2.5 碱度

发酵产氢微生物在代谢有机物释放氢气的同时，也产生了大量的乙醇和有机挥发酸（VFA），而 VFA 在反应器中的过多积累会对微生物代谢产生显著抑制作用。为了增加系统的稳定性，特别是在高有机负荷（大于 $20 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ）运行条件下，对进水碱度进行适度调节是十分必要的。试验结果（表 2）证明，在高有机负荷运行条件下，进水碱度（以 CaCO_3 计）如果维持在 $300 \sim 500 \text{ mg/L}$ ，则可保证乙醇型发酵的最适 pH 值 4 ~

4.5，同时可在一定程度上提高厌氧活性污泥的产氢能力（见 2.1）；当进水碱度小于 300 mg/L 时，反应器中的 pH 值有可能降到 4.0 以下，使厌氧活性污泥代谢活力迅速下降，发酵产氢作用将受到严重抑制。

2.3 反应器运行状态分析

中试正常运行期间，尽管 HRT、进水 COD 浓度等有较大变化，进水的 pH 值和碱度也在 7 ~ 11 和 $240 \sim 740 \text{ mg/L}$ 的大范围内变动（见表 2），但生物制氢反应器中的微生物始终保持着乙醇型发酵，液相发酵产物以乙酸和乙醇为主，丙酸含量最高时也只有 10 %（见表 1），表现出很强的抗冲击负荷能力和运行稳定性。

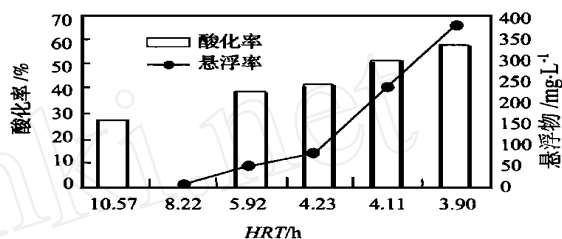


图 7 HRT 对酸化率及出水悬浮物的影响

Fig. 7 Influence of hydraulic retention time on the acidogenic ratio and suspended solid concentration in effluent

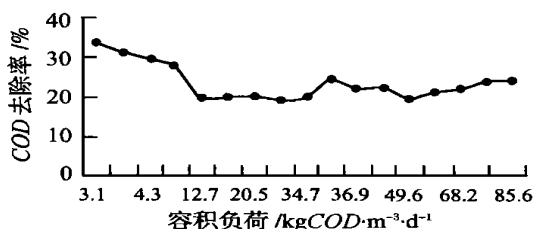


图 8 容积负荷对反应器 COD 去除率影响

Fig. 8 COD removal at different organic loading rate

COD 去除率也是考察生物制氢反应器运行状态的一个重要参数。图 8 显示了中试正试运行期间容积负荷的变化对生物制氢反应器 COD 去除率的影响。试验结果表明，反应器在容积负荷小于 $10 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 范围内运行时，其 COD 去除率可高达 30 % 以上。随着容积负荷的提高，其 COD 去除率逐渐下降，当容积负荷达到大于 $20 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的水平时，COD 的去除率基本稳定在 20 % 左右，说明生物制氢反应器的运行具有良好的稳定性。

3 结 论

1) 有机废水发酵法生物制氢中试研究结果证

明,经驯化的厌氧活性污泥有很强的发酵产氢能力,对于制糖废水而言,其最大持续产氢能力为 30mol/kgVSS·d。

2) 中试生物制氢反应器最佳工程控制参数为:温度 35~38℃, pH 值 4.0~4.5, HRT 4~6h, ORP -100~-125mV, 进水碱度 300~500mg/L (以 $CaCO_3$ 计), 最适容积负荷 35~55kg $COD/(m^3 \cdot d)$ 。反应器的最大持续产氢能力为 5.7 $m^3/m^3 \cdot d$ 。

3) 中试制氢反应器具有良好的抗负荷冲击能力和运行稳定性,对制糖废水中的 COD 去除率可达到 20%以上,去除单位 COD 可获得 26mol/kg COD 的产氢率。

[参考文献]

- [1] Benemann J. Hydrogen biotechnology: progress and prospects [J]. Nature Biotechnology, 1996, 14: 1101—1103.
- [2] Tanisho, Ishiwata Y. Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium *Enterobacter aerogenes* [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1994, 19: 807—812.
- [3] Tanisho S. Ishiwata Y. Continuous hydrogen production from molasses by fermentation using urethane foam as a support of flocks [J]. Int. J. Hydrogen Energy. 1955, 20: 541—545.
- [4] Yokoi H, Tokudhige T, Hirose J, et al., Hydrogen

- production by immobilized cells of aciduric *Enterobacter aerogenes* strain HO - 39 [J]. J Ferment Bioeng, 1997, 83: 481—484.
- [5] Rachman M A, Nakashimade Y, Kakizono T et al. Hydrogen production with high yield and high evolution rate by self-flocculated cells of *Enterobacter aerogenes* in a packed-bed reactor [J]. J Ferment Bioeng. 1998, 49: 450—454.
- [6] Kumar N, Das D. Biological hydrogen production in a packed bed reactor using agroresidues as solid matrices [A]. In: Z Q, Mao, T N, Veziro lu, Hydrogen Energy Progress Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference [C]. Beijing, China, June 12—15, 2000. 346—369.
- [7] Yokoi H, Ohkawara I, Hirose J et al. Characteristics of hydrogen production by aciduric *Enterobacter aerogenes* strain HO - 39 [J]. J Ferment Bioeng [C]. 1995, 80: 571—574.
- [8] R Nanqi, W Baozhen, M Fang. Hydrogen bio-production of carbohydrate by anaerobic activated sludge process [A]. Proc. Water Environ Fed Annu Conf. Expo [C]. 68th Date, 1995, 145—153.
- [9] 任南琪, 王宝贞. 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.
- [10] 李建政, 任南琪. 产酸相最佳发酵类型工程控制对策 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (5): 398—402.

HYDROGEN BIO - PRODUCTION BY ANAEROBIC FERMENTATION OF ORGANIC WASTEWATER IN PILOT - SCALE

Li Jianzheng, Ren Nanqi, Lin Ming, Wang Yong

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The biotechnology of hydrogen production by fermentation of anaerobic bacteria has been studied world wide for a long time. However, most of the studies were carried out in laboratory to investigate the mechanism of hydrogen evolution using pure cultures of anaerobic bacteria while a few efforts on mixed culture in this study. Using molasses as material, anaerobic activated sludge was researched. In order to find out the industrialized feasibility of hydrogen bio-production, the ability of hydrogen evolution by anaerobic activated sludge and the optimal controls parameters were investigated in a pilot-scale test. The results showed that the domesticated anaerobic activated sludge could give a hydrogen yield as high as 30 mol/kgVSS·d in the pilot reactor. The pilot reactor obtained a hydrogen yield of 5.7 $m^3/m^3 \cdot d$ continuously under the conditions as following: temperature 35℃, pH 4.0~4.5, HRT 4~6h, ORP -100~-125, effluent alkalinity in terms of $CaCO_3$ 300~500mg/L, volume loading rate 35~55kg $COD/m^3 \cdot d$. The study also indicated that pilot reactor had a better operational stability and an excellent adaptive capacity for organic loading rate. The rate of COD removal reached at about 20% and a hydrogen production rate of 26mol/kg COD removal was achieved in this study.

Keywords: activated sludge; anaerobic bacteria; fermentation; hydrogen production; pilot

联系人 E-mail: Li-jianzheng@263.net