

有机废弃物氢发酵制备生物氢气的研究

樊耀亭¹, 廖新成¹, 卢会杰¹, 侯红卫¹, 赖俊吉² (1. 郑州大学化学系, 河南省基础及应用科学研究所, 郑州 450052; 2. 国立高雄第一科技大学, 高雄 824)

摘要: 在批式培养实验中以有机废弃物为原料, 通过厌氧生物发酵制备生物氢气. 研究了菌种来源、有机废弃物种类对产氢能力的影响, 以及生物氢发酵过程中液相组成的变化. 以活性污泥为菌种来源, 以淀粉为底物, 在 30 L 改进的 UASB 反应器中进行了放大实验, 生物气中氢气浓度达 40% ~ 51%, CO₂ 浓度为 49% ~ 60%, 且没有检测到甲烷气体, 生物气经碱液吸收后氢气纯度大于 97%. 持续产氢时间超过 120 d.

关键词: 有机废弃物; 天然混合微生物; 生物氢气; 改进的 UASB 反应器

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-04-0132

Study on Biohydrogen Production by Anaerobic Biological Fermentation of Organic Wasters

Fan Yaoting¹, Liao Xincheng¹, Lu Huijie¹, Hou Hongwei¹, Lai Jiun-jyi² (1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Henan Fundamental and Applied Science Research Institute, Zhengzhou 450052, China; 2. Department of Safety, Health, and Environmental Engineering, National Kaohsiung First University, Kaohsiung 824, China)

Abstract: Biological hydrogen production is a process of applying anaerobic biological fermentation method to produce hydrogen from organic wastes. Hydrogen production potential of different microbiological source and organic wastes, as well as the composition of fermentation product in liquid phase, were studied in the batch culture experiments. Magnifying experiment of biohydrogen production was carried out in 30 L improvement UASB reactor using anaerobic fermentation of artificial wastewater containing starch by activated sludge process. The experiment confirm that hydrogen and carbon dioxide percentage of biogas were 40% ~ 51% and 49% ~ 60% under the condition of hydrogen production process (pH was 4.5 ~ 5.5 sludge VSS was 10g/L; starch-COD was 5000 mg/L), and no methane was observed. Hydrogen purity was more than 97% by an absorption of sodium hydrate solution, continuous hydrogen production was more than 120 days.

Keywords: organic wastes; natural mixture anaerobic microorganism; biohydrogen; improvement UASB reactor

氢气作为理想的清洁能源在国民经济诸多领域中具有十分重要的用途^[1-3]. 氢气作为高能燃料, 可广泛应用于航天飞机、火箭等航天工业部门和城市公共交通工具的清洁燃料; 氢气作为化工原料和保护气体在有机合成、石油化工和电子工业以及金属高温加工行业也具有广泛的用途. 以氢能为燃料的电池用于现代交通工具将从根本上解决机动车尾气的环境污染问题. 近年来, 一些工业发达国家相继把生物制氢技术作为其短期和长期发展战略目标进行研究和开发.

在生物制氢研究领域, 人们以碳水化合物为供氢体, 利用纯的光合细菌或厌氧细菌制备

生物氢气, 并先后用一些微生物载体或包埋剂, 对细菌固定化的一系列反应器系统进行了研究, 并有不少文献报道^[4-6]. 直到 20 世纪 90 年代后期, 人们直接以厌氧活性污泥作为天然产氢微生物, 以碳水化合物为供氢体, 通过厌氧发酵亦成功制备出生物氢气^[7-10], 从而使生物制氢成本大大降低, 并使生物制氢技术在向实际应用转化方面有了实质性的进展. 例如: 赖俊吉教授以市政污泥作为产氢菌源, 以蔗糖为供氢

基金项目: 国家自然科学基金项目(20171040); 河南省自然科学基金(004032400); 郑州大学人才振兴基金资助项目

作者简介: 樊耀亭(1950~), 男, 博士, 教授, 研究生导师, 主要从事环境化学和配位化学研究.

收稿日期: 2002-08-01; 修订日期: 2002-12-03

体,通过厌氧发酵获得了氢气^[7];任南琪等以厌氧活性污泥为菌种来源,以废糖蜜为原料,采用两相厌氧反应器制备出氢气,开创了利用非固定化菌种进行生物制氢的新途径^[8],最近,樊耀亭等人以牛粪堆肥作为天然混合产氢菌来源,以蔗糖和淀粉为底物,通过厌氧发酵制备了生物氢气^[9].但迄今为止,生物制氢技术的整体研究水平仍处于基础和奠基阶段,主要体现在:天然厌氧微生物的菌种来源大多局限于活性污泥;生物制氢的供氢体仍局限于简单的碳水化合物.为了在上述研究中能够有所突破,本课题组以牲畜粪尿堆肥、秸秆堆肥和消化污泥作为天然混合产氢微生物来源,在批式培养实验中以不同有机废弃物为底物,通过厌氧氢发酵制备生物氢气,取得了有意义的结果.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

原料:淀粉,蔗糖,麦麸,豆制品残渣,酒糟,榨油花生饼,芝麻饼,棉子饼.

天然产氢菌来源:牲畜粪尿堆肥,秸秆堆肥,活性污泥.

主要仪器:HP4890 型气相色谱仪;THZ-82B 型气浴恒温振荡器;精密酸度计;改进的 30L UASB 反应器.

1.2 实验方法

将经过预处理的牲畜粪尿堆肥(10g/瓶)的上清液、有机废弃物(如淀粉、蔗糖、麦麸、榨油

饼等)和水按一定配比加入到 250 mL 批式反应瓶中,用稀的 NaOH 或 H₂SO₄ 溶液调节其初始 pH 值至 6.5 ~ 8.6,以便使其反应的 pH 值保持在最大产氢能力的酸度范围内(pH = 4.5 ~ 5.5)^[9].在 36 °C ~ 37 °C 的温度条件下厌氧反应一定时间,定时检测生物气体中氢气、二氧化碳、甲烷气和溶液中挥发性脂肪酸、醇的含量.

1.3 分析方法

生物气体中氢气和二氧化碳含量、液相中脂肪酸和醇的分析,参照文献方法用气相色谱法测定^[3].

2 结果与讨论

2.1 批式培养实验

定时检测生物气体中氢气、二氧化碳、甲烷气和溶液中挥发性脂肪酸、醇的含量.

2.1.1 菌种来源对产氢能力的影响

恒定其它实验条件,分别以牲畜粪尿堆肥、秸秆堆肥、消化污泥等作为天然产氢微生物的原料,不同菌种来源对底物产氢能力的影响结果示于表 1.从表 1 结果可知,不同菌种来源对底物产氢能力具有一定的选择性.例如:以牛粪堆肥为产氢菌原料时,对蔗糖和淀粉的产氢能力分别达 146 mL/g 和 166 mL/g,但对其它底物的产氢能力则较低;当以活性污泥为微生物原料处理麦芽糖时,产氢能力高达 206 mL/g,对麦麸的产氢能力达 96 mL/g.上述数据反映出不同产氢微生物来源中所含的混合产氢菌属的

表 1 不同菌种来源对底物的产氢能力的影响/ mL·g⁻¹

Table 1 The effect of different microbiological source on hydrogen production potential/ mL·g⁻¹

原料	蔗糖	淀粉	麦芽糖	麦麸	棉籽饼	花生饼	芝麻饼	酒糟
牛粪堆肥	146	166	140					
鸡粪堆肥	120	142	180	31	15.7	11.43	16	4.15
猪粪堆肥	126	182	165	33				4.3
活性污泥	145	184	206	96	8.4	25.2	25.1	5.5
麦草堆肥	153	125	170	14				3.7

差异,以及不同底物之间可被产氢菌利用的化学组成上的差异.

2.1.2 底物对产氢能力的影响

利用筛选出的优势混合产氢微生物,以某些有机废弃物或模拟有机废水为原料,考察了

其相应的产氢能力,结果示于表 2.表 2 数据表明,在给定菌种来源条件下,不同底物通过厌氧氢发酵,均可制备出生物氢气,但其产氢能力存在较大差异,其中糖和淀粉的产氢能力明显高于其它底物.这说明不同产氢微生物对不同底

物的产氢能力存在较大差异,反映了不同产氢微生物对不同底物的产氢选择性.

表 2 不同有机废弃物或有机废水(底物)的产氢能力

Table 2 Hydrogen production potential of different organic wastes

底物	底物浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	累计产氢量 (H_2 /底物)/mL	生物氢浓度 / %	菌种来源
麦芽糖	13	180	73	鸡粪堆肥
淀粉	5	184	60	活性污泥
蔗糖	5	149	61	牛粪堆肥
麦麸	100	96	62	活性污泥
葡萄糖	27	111	58	鸡粪堆肥
棉籽	120	15.7	63	鸡粪堆肥
花生饼	80	25.2	49	活性污泥
芝麻饼	100	25.1	63	活性污泥
酒糟	67	5.5	31	活性污泥

当其它条件恒定时,底物初始浓度对其产氢能力具有显著的影响.例如,当以含蔗糖和淀粉的模拟有机废水为底物(图 1 和图 2),其初始浓度为 5g/L 时,产氢能力达最大值.当以淀粉为底物时,由于淀粉比蔗糖分子量大,因而降解速度较慢,产氢延迟时间(30h)比以蔗糖为底物时(18h)滞后 12h,但以淀粉为底物时,产氢持续时间长,累积产氢量也更多.

在一定的底物浓度条件下($< 5\text{g/L}$),发酵速率和累积产氢量随底物浓度的增加而增加,但过高的底物浓度($> 6\text{g/L}$)反而影响其产氢能力(图 2),这是由于虽然底物浓度增加,但絮凝体颗粒内物质的传质速率并无发生明显变化,造成底物的转化不完全.此外,过高的底物浓度也导致产氢菌细胞内总有机酸含量的增加,引起细胞活性降低.这说明为获得较高的产氢能力,底物浓度应控制在一定的范围内.

2.1.3 生物氢发酵过程中液相组成的变化

当以牛粪堆肥为菌种原料,淀粉(5g/L)为底物时,底物降解过程中挥发性脂肪酸(VFA)和醇浓度与培养时间的关系示于图 3.实验表明,在最大产氢能力的条件下,培养时间为 24h,反应体系中检测到 3 种挥发性脂肪酸(乙酸、丙酸、丁酸)的浓度达最大值,分别为 261.9mg/L , 270.4mg/L 和 281mg/L ,并检测到醇浓度为 60mg/L .其后,随着生物氢气的持续

生成,发酵产物中挥发性脂肪酸浓度不断降低,其中丙酸在反应体系被耗尽,醇浓度不断增加,在培养时间为第 120h 时,底物中醇浓度达最大值(255.6mg/L).最后,随着底物逐渐耗尽,产氢停止,发酵的末端产物中主要为乙醇,并含有部分残留的乙酸和丁酸.当以蔗糖为底物时,在最大产氢能力的 pH 条件下,其发酵产物及代谢过程与淀粉基本类似,但在其氢发酵过程中,反应体系中挥发性脂肪酸(乙酸、丙酸、丁酸)含量达最大值时,没有检测到醇的存在.

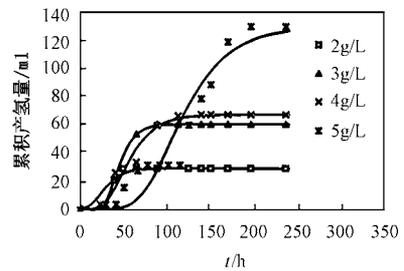


图 1 蔗糖浓度对累积产氢量的影响

Fig.1 The effect of sucrose concentration on cumulative hydrogen production potential

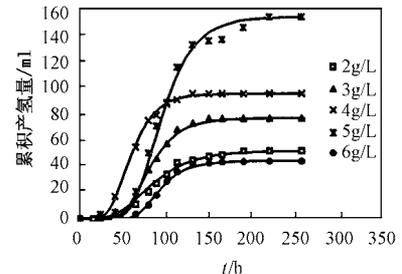


图 2 淀粉浓度对累积产氢量的影响

Fig.2 The effect of starch concentration on cumulative hydrogen production potential

2.2 放大实验

在批次培养制备生物氢气的基础上,设计了 30L 改进的 UASB 反应器.以郑州污水处理厂活性污泥为菌种来源,经预处理和驯化培养后,以玉米淀粉配制的模拟有机废水为原料,通过厌氧氢发酵制备生物氢气,生物制氢工艺简图示于图 4.主要技术指标:入口废水 COD 浓度为 5000mg/L ,污泥中 VSS 浓度为 10g/L ,COD

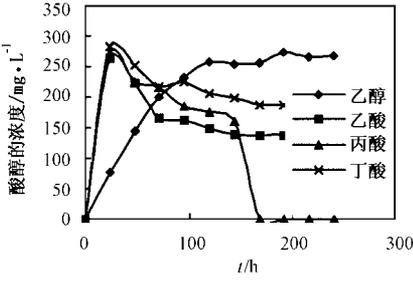


图 3 乙醇和挥发性脂肪酸随时间的变化曲线(淀粉为底物)

Fig.3 The relationship curves between incubation time and VFAs, ethanol concentration

: N: P = 500: 5: 1. 出口生物气组成: H₂ 40% ~ 51%, CO₂ 49.0% ~ 60.0%, 生物气中没有检测到甲烷气体, 生物气体经碱液吸收后氢气浓度大于 97%, 持续产氢时间超过 120d.

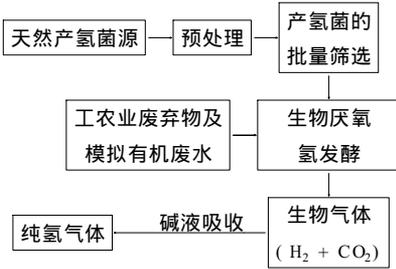


图 4 生物制氢工艺简图

Fig.4 The technical flow chart of biological hydrogen production

上述实验结果表明,在本文放大试验条件下进行连续生物制氢是可行的.放大实验的反应运行参数及反应器的结构对产氢能力都有不同程度的影响.例如,反应 pH 值, VSS 浓度,有机负荷,搅拌速率等.在放大实验中尚存在一些问题有待改进,主要表现在:由于开始所用的接种污泥浓度太低(VSS 小于 5g/L),导致驯化周期长,产氢速率达不到批式实验水平,通过补充接种污泥浓度后,产氢能力才逐步得到提升;在反应器的结构中,三相分离器的设计不尽合理,气液分离效果欠佳;另外,反应器的搅拌调速装置也不理想,搅拌速度不易控制,影响了颗粒污泥的形成.为了进一步提升反应器的产氢能

力,除了对反应运行参数进行优化外,还应对反应器的结构进行必要的改进.

3 结论

牲畜粪尿堆肥、秸秆堆肥和活性污泥均可作为天然混合厌氧产氢微生物的菌种来源用于制备生物氢气,但不同的菌种来源对底物的产氢能力具有很强的选择性;对于给定的菌种来源,有机废弃物的种类不同、浓度不同,其产氢能力也不同;在 30L 改进的 UASB 反应器中实现了持续产氢超过 120d,生物气中氢气浓度达 40% ~ 51%,且没有检测到甲烷气体;生物气体经碱液吸收后,氢气纯度达 97%以上.

参考文献:

- 1 Nanqi R, Sengupta S. Microbial production of hydrogen: An overview, *Critical Reviews in Microbiology*, 1998, **24**(1): 61 ~ 84.
- 2 王艳辉,吴迪镛,迟建.氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势. *化工进展*, 2001, (1): 6 ~ 8.
- 3 李建政,任南琪.生物制氢技术的研究与发展. *能源工程*, 2001, **2**: 18 ~ 20.
- 4 Miyake J, Mao X Y, Kawamura S. Photoproduction of hydrogen from glucose by a co-culture of photosynthetic bacterium and *Clostridium butyricum*. *J. Ferment. Technol.*, 1984, **62**: 531 ~ 535.
- 5 Taguchi F, Chang J D, Takiguchi S. Efficient hydrogen production from starch by bacterium isolated from termites. *J. Ferment. Bioengin.*, 1992, **73**(3): 244 ~ 245.
- 6 Rachman M A, Nakashimada 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. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1998, **49**: 450 ~ 454.
- 7 Lay J J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, **68**(3): 269 ~ 277.
- 8 任南琪,王宝贞,马放.厌氧活性污泥工艺生物发酵产氢能力研究. *中国环境科学*, 1995, **15**(6): 401 ~ 406.
- 9 樊耀亭,李晨林等.天然厌氧微生物氢发酵生产生物氢气的研究. *中国环境科学*, 2002, **22**(4): 370 ~ 374.
- 10 Ueno Y, Haruta S, Ishii M et al. Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2001, **57**: 555 ~ 562.