

生物载体强化的连续流生物制氢反应器的运行特性

任南琪, 唐婧, 宫曼丽

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 在连续流搅拌槽式反应器(CSTR)中填加比重为 1.54 g/cm^3 , 粒径小于 2 mm 的多孔物质, 以糖蜜废水为底物利用活性污泥制取氢气. 考察了填加生物载体后生物制氢反应器连续流稳定运行的系统特性. 研究表明, 投加生物载体能够扩大产氢细菌的活性范围, 提高系统的抗冲击负荷能力和耐低 pH 值的能力, 增加系统稳定性, 并且可使系统在低 HRT 下保持较高的生物量. 此连续流生物制氢反应系统的最佳发酵类型为乙醇型发酵, 适宜的 pH 值范围为 $3.8 \sim 4.4$, 气相中的氢气含量约为 $40\% \sim 57\%$, 最大产氢速率为 $0.37 \text{ L/(g} \cdot \text{d)}$. 降低 pH 值可抑制厌氧发酵过程中出现的产甲烷菌群, 加速产氢反应器的启动.

关键词: 生物制氢; 生物载体; 产甲烷; pH; 发酵类型

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1176-05

Characteristics and Operation of Enhanced Continuous Bio-hydrogen Production Reactor Using Support Carrier

REN Nan-qi, TANG Jing, GONG Man-li

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

Abstract: A kind of granular activated carbon, whose granular size is no more than 2 mm and specific gravity is 1.54 g/cm^3 , was used as the support carrier to allow retention of activated sludge within a continuous stirred-tank reactor (CSTR) using molasses wastewater as substrate for bio-hydrogen production. Continuous operation characteristics and operational controlling strategy of the enhanced continuous bio-hydrogen production system were investigated. It was indicated that, support carriers could expand the activity scope of hydrogen production bacteria, make the system fairly stable in response to organic load impact and low pH value ($\text{pH} < 3.8$), and maintain high biomass concentration in the reactor at low HRT. The reactor with ethanol type fermentation achieved an optimal hydrogen production rate of $0.37 \text{ L/(g} \cdot \text{d)}$, while the pH value ranged from 3.8 to 4.4 , and the hydrogen content was approximately $40\% \sim 57\%$ of biogas. It is effective to inhibit the methanogens by reducing the pH value of the bio-hydrogen production system, consequently accelerate the start-up of the reactor.

Key words: bio-hydrogen production; support carrier; methanogenesis; pH; fermentation type

在厌氧发酵反应器内保持尽可能多的产氢菌群, 并且在高有机负荷或低水力停留时间(HRT)下运行, 是发酵法生物制氢取得高效率的关键. 然而, 在低 HRT 下连续流反应器经常出现生物量随出水流失的现象, 因此要实现这一目标是相当困难的. 不少学者通过采用物理、化学或生物的方法将细胞固定在载体上, 强化保持微生物, 扩大其活性适用范围, 取得了较好的产氢效果. Sasikala^[1]将类球红细菌(*Rhodobacter sphaeroides*) O. U. 001 固定于海藻酸钙利用酿酒废水产氢, 从每 L 废水产生氢气 996 mL 提高到 $3\,094 \text{ mL}$. Kumar^[2]等人将阴沟肠杆菌(*Enterobacter cloacae*) IIT-BT 08 固定于椰壳纤维, 以葡萄糖为底物, 在回流比为 6.4 下获得最大产氢速率 $75.6 \text{ mmol/(L} \cdot \text{h)}$. Tanisho 和 Ishiwata^[3]以糖蜜为底物对产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*) E. 82005 菌株进行连续产氢试验, 每 mol 蔗糖获得的可持续产氢率为 1.5 mol H_2 , 最大产氢率达每 mol 蔗糖产生 2.5 mol H_2 . 在相同的培养条件下, 采用聚

氨基甲酸乙酯泡沫 (polyurethane foam) 对 E. 82005 菌株固定后, 反应器中每 mol 蔗糖持续产氢率和最大产氢率分别提高到了 2.2 mol H_2 和 3.5 mol H_2 . Yokoi^[4,5]等人以葡萄糖为底物对产气肠杆菌 HO-39 菌株进行的非固定化试验中, 获得了 $120 \text{ mL/(L} \cdot \text{h)}$ 的产氢率. 采用多孔玻璃做为载体对菌体进行固定(反应器有效容积为 100 mL)时, 产氢率提高到 $850 \text{ mL/(L} \cdot \text{h)}$ ($\text{HRT} = 1 \text{ h}$), 较非固定化细胞产氢率提高了 7 倍. Yokoi^[6]等人在利用多孔玻璃吸附丁酸梭菌(*Clostridium butyricum*) IF013949, 以 0.5% 的葡萄糖为底物, 其产氢速率达 $715 \text{ mL/(L} \cdot \text{h)}$, 每 mol 葡萄糖氢气产率为 2.3 mol H_2 . Karube^[7]等人利用聚丙烯酰胺凝胶包埋丁酸梭芽孢杆菌(*Clostridium butyricum*) 固定后细胞的产氢

收稿日期: 2005-06-12; 修订日期: 2005-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(30470054); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA515030)

作者简介: 任南琪(1959~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为发酵法生物制氢.

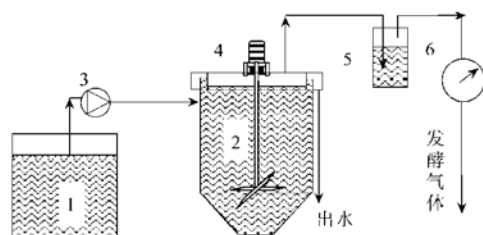
pH 值稳定性增加, 在好氧条件下仍可保持一定的产氢活性. 但是目前的研究多集中于化学法包埋纯菌种的间歇实验, 难以满足对大规模生产性厌氧发酵法生物制氢的稳定性和工艺运行控制对策的需要.

本实验选用具有良好物理吸附性的多孔材料, 使活性污泥附着其表面和孔隙生长, 在连续流运行过程中考察系统的稳定性及运行工艺参数.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用有机玻璃连续流搅拌槽式反应器 (CSTR) (专利号 92114474.1), 为反应区与沉淀区一体化结构, 模型反应器总容积 22.0L, 有效容积为 9.6L. 反应器内部设有三相分离器, 使气、液、固三相很好的分离, 更有利于气体的传质与释放. 采用计量泵将原水从进水箱泵入反应器内, 通过调节计量泵的流量以保证系统进水恒定. 反应器外壁缠绕电热丝, 通过温控系统将反应期内温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$. 实验装置见图 1.



1. 配水箱, 2. 生物制氢反应器, 3. 计量泵,
4. 搅拌器, 5. 水封, 6. 气体流量计

图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

试验废水采用甜菜制糖厂的糖蜜加水稀释而成, 配制时投加一定比例的农用复合肥, 使废水中 COD: N: P 保持在 1000: 5: 1 左右, 以保证活性污泥在生长过程中对 N、P 营养元素的需求.

1.2 污泥接种

接种污泥为生活污水排放沟底泥经过滤、沉淀、淘洗, 用糖蜜废水间歇好氧培养 2 周, 加入优选后粒径小于 2mm, 体积质量为 $1.54\text{g}/\text{cm}^3$ 的颗粒活性碳, 进行好氧预挂膜, 迅速形成膜基, 使微生物在载体内部及外表面附着、生长, 1d 后接种至反应器. 接种污泥的 VSS 为 $10.3\text{g}/\text{L}$, 控制初始 COD 容积负荷为 $9.0\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 采用连续流方式运行, HRT 为 8h. 未对进水 pH 值进行人工调节.

1.3 分析检测方法

发酵气体产物及组分采用 SC-II 型气相色谱测定, 热导检测器 (TCD), 不锈钢色谱填充柱长 2.0m, 担体 Porapak Q, 50~80 目. 采用氮气为载气, 流速为 $30\text{mL}/\text{min}$.

液相末端发酵产物 (VFAs) 组分及含量采用 GC-122 型气相色谱测定. 氢火焰检测器, 不锈钢色谱填充柱长 2.0m, 担体为 GDX-103 型, 60~80 目. 柱温、气化室和检测室温度分别为 190°C 、 220°C 、 220°C . 氮气作为载气, 流速为 $30\text{mL}/\text{min}$.

采用国家标准方法测定 COD、MLSS、MLVSS. 采用 PHS-25 型酸度计测量 pH 和 ORP. 采用 LML-1 型湿式气体流量计计量产气量.

2 结果与分析

2.1 反应器的启动

反应器启动 1d 后, 反应器出水 pH 值即稳定在 4.4 左右, 由于载体良好的吸附性能使 COD 去除率高达 76%, 随着载体吸附饱和, COD 去除率在 10% 左右. 启动 1~4d 系统液相末端发酵产物中丙酸含量由 50% 以上降至 20% 以下, 并于第 5d 迅速转化为混合酸发酵. 图 2 为反应器运行中各指标的变化情况. 其中 a 段为启动期 (第 0~30d), b 段为产甲烷阶段 (第 31~60d), c 段为产氢阶段 (第 61~182d). 如图 2(C) 中 a 段所示, 反应器启动阶段, ORP 很不稳定, 并且有上升趋势, 这是因为载体在挂膜时, 曝气使大量氧气进入到载体丰富的孔隙中, 在厌氧运行阶段, 这些氧分子慢慢的释放出来, 需要经过一段时间才能被系统中的微生物所消耗利用, 因此反应器运行初期, 系统内的厌氧程度较低. 由此可见, 控制好载体好氧预挂膜时的曝气量和曝气时间对反应器的快速启动具有重要意义.

2.2 产甲烷菌的形成与抑制

由于搅拌机出现机械故障, 完全混合连续流反应器运行第 23d 至第 29d 停止搅拌. 附着生长了大量微生物的载体颗粒沉积在反应器底部, 在反应器内部形成强厌氧环境. 由于多孔载体孔隙内外存在着酸度梯度、底物浓度梯度等, 载体内部的 pH 值较高, 使产甲烷菌得以在系统 $\text{pH} < 5$ 的酸性环境下大量繁殖. 从图 2(D) 中 b 段可知, 此时生物气中甲烷含量高于 70%, 氢气含量在 2.2%~3.2% 之间. 由图 2(A) 中 b 段可见, 乙醇含量小于 5%, 而乙酸含量在 50% 以上, 与产甲烷菌群对产酸相底物的利用程度为: 乙醇 > 戊酸 > 丁酸 > 乙酸 > 丙酸^[8] 的底物转化规律相符. 在厌氧发酵过程中可通过对 pH 值、

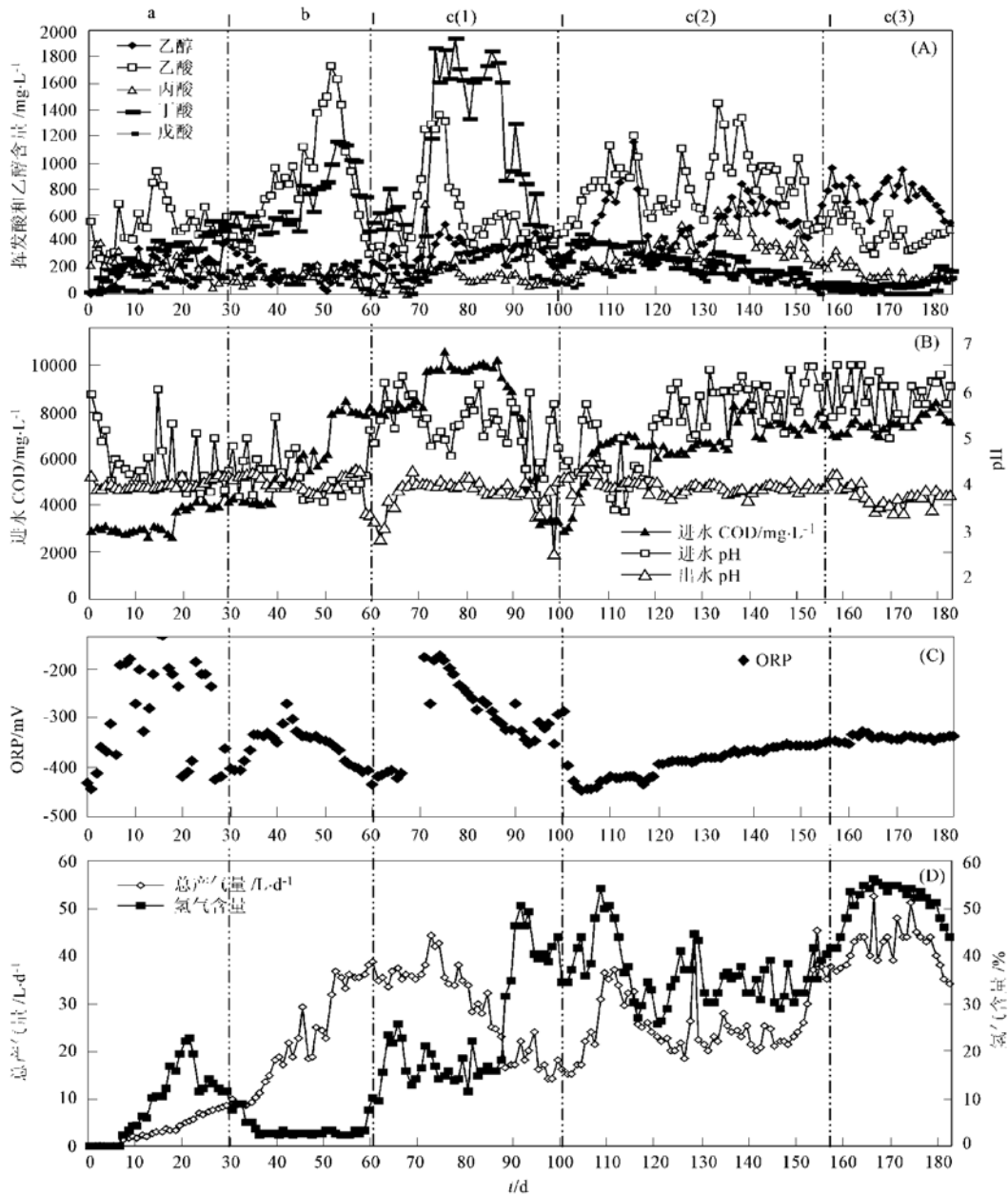


图2 生物制氢反应器各指标的变化

Fig. 2 Variation of parameters of the hydrogen bio-production reactor

污泥龄、负荷等工艺参数的控制来抑制产甲烷菌生长^[9~11],而 pH 值是最有效的^[12].如图 2(B)、图 2(D)中 c(1)段所示,调节系统 pH 值突然降至 3.7 以下,然后恢复到 4.2 以上,氢气含量显著升高.这说明原系统内氢气含量低,并不是因为缺乏产氢细菌所致,相反,原系统内存在着大量的产氢菌群,但是在停止搅拌的情况下,集中于反应器底部的生物量产生的氢气很难释放出来并排出系统,大量积累的氢气被利用氢气的产甲烷菌所消耗.当产甲烷菌被抑制后,反应器的产氢性能迅速得以恢复.试验证

明,控制反应器较低的 pH 值条件可有效抑制产甲烷过程.

2.3 产酸发酵类型及产氢能力

厌氧发酵产氢中的一个重要影响因素是发酵类型.如图 2(A)所示,反应系统恢复产氢能力后,分别经历了 c(1)丁酸型发酵、c(2)混合酸型发酵,和 c(3)乙醇型发酵阶段.产甲烷菌被抑制后,系统迅速恢复产氢能力,氢气含量由小于 5% 稳定至大于 25%,此时液相末端发酵产物以丁酸为主,如图 2(A)中 c(1)段所示,发酵产物中丁酸含量为 1 178~

1 939mg/L; 乙酸的含量为 379~ 807mg/L; 乙醇和戊酸含量均小于 400mg/L; 丙酸含量小于 200 mg/L, 分别占总量的 60%、14%、12%、10% 和 4%, 系统呈现典型的丁酸型发酵特性. 运行至第 101d, pH 值下降至 3.2, 引起了系统发酵类型的改变. 液相末端发酵产物中, 丁酸含量下降, 而丙酸和戊酸含量均有明显上升, 各产物比例相当, 没有占绝对优势的发酵产物, 系统由丁酸型发酵转化为混合酸型发酵, 氢气含量也增加至 40%. 而后经过一段较长时间的生态演替, 液相末端发酵产物中乙醇含量突然

大幅增加, 乙醇和乙酸含量分别占液相末端发酵产物的 58% 和 25%, 两者之和超过 80%, 为典型的乙醇型发酵, 此时氢气含量在 50% 以上, 获得最大产氢速率为 0.37L/(g·d).

许多研究者认为丁酸型发酵是厌氧生物制氢的主要发酵类型. 但是产丁酸途径可能转化为产丁醇途径^[13, 14]. Doremus^[15]报道了在产丁醇途径中消耗溶解的氢气. 因此丁酸型发酵产氢具有转化为产丁醇耗氢的风险. 由图 2 可见, 乙醇型发酵比丁酸型发酵稳定, 产氢能力也较高.

表 1 各发酵类型运行参数及性能

Table 1 Operational parameter and performance of different fermentation types

发酵类型	COD 有机负荷 / kg·(m ³ ·d) ⁻¹	液相末端发酵产物各成分比例 / %					ORP / mV	pH 值	最大产 氢速率/L·(g·d) ⁻¹
		乙醇	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸			
丁酸型发酵	36	12	14	4	60	10	- 200~ - 350	4.4~ 4.7	0.04
混合酸型发酵	24	20	36	20	11	13	- 350~ - 450	4.2~ 4.5	0.22
乙醇型发酵	26.5	58	25	10	5	2	- 330~ - 350	3.8~ 4.4	0.37

2.4 pH 值对反应器运行的影响

pH 对产酸发酵微生物的生长和代谢有很大的影响, 是决定厌氧发酵途径的重要因素, 能够引起生物制氢反应器中发酵类型的改变, 影响产酸发酵反应器的产氢性能. 任南琪^[16]指出连续流发酵产氢的最佳 pH 值为 4.0~ 4.5. Hwang^[12]认为主要发酵产物为丁酸、乙醇、丙酸时, 分别对应的 pH 值范围是 4.0~ 4.5, 4.5~ 5.0, 5.0~ 6.0, 但在 pH 值低于 4 时, 所有微生物的活动都受到抑制. pH4.0 通常被认为是厌氧生物制氢工艺控制的下限. 由表 1 可以看出, 丁酸型发酵、混合酸型发酵及乙醇型发酵适宜的 pH 值范围分别为 4.4~ 4.7, 4.2~ 4.5, 3.8~ 4.4. 乙醇型发酵的目的产物乙醇不具有酸性末端, 因此, 乙醇型发酵的最佳 pH 值可允许低于其他发酵类型. 反应系统中的酸性末端是限制产酸相菌群发酵能力的主要因素, 产酸发酵菌群为了生存进行的生理调节使乙醇型发酵成为产氢的最佳发酵类型. 乙醇型发酵时 pH 值控制下限突破 4.0, 系统在 pH 值低于 3.8 历时 3~ 5d 后, 仍可迅速恢复产氢能力. 可见填加了生物载体的产酸反应器能够耐受较低的 pH 值, 产氢系统具备良好的酸碱缓冲性能.

2.5 反应器内的生物量变化

反应器启动接种污泥量 VSS 为 10.3g/L, 经过好氧培养 VSS/SS 活性为 85%. 如图 3 所示, 生物量接种至反应器后首先经历了一个适应的阶段, 初始 10d 反应器中的生物量略有降低, 第 10d 生物量减

少到 7.18g/L, 这是由于在好氧曝气培养阶段生长的部分微生物不能适应厌氧反应器内的新环境而被淘汰. 反应器运行至第 20d, 水力停留时间(HRT)由 8h 缩短为 6h, 进水 COD 以 1 000mg/L 为梯度由 3 000mg/L 逐步提高至 10 000mg/L, 随着有机负荷的增加, 生物量也逐渐增加直至达到一种稳定的状态, 运行至第 100d, VSS 为 30.78g/L, VSS/SS 活性在 80% 左右. 而相同实验条件下的悬浮细胞系统, 正常运行条件下, 反应器内 MLVSS 为 10~ 25 g/L^[17, 18]. 足够的生物量和生物活性是保证厌氧活性污泥系统高效产氢的关键因素之一, 在较低的 HRT 下, 通过填加生物载体, 使反应系统中的生物量得以提高, 同时, 除启动初期阶段有少量不适应的微生物流出系统, 出水中无明显污泥流失.

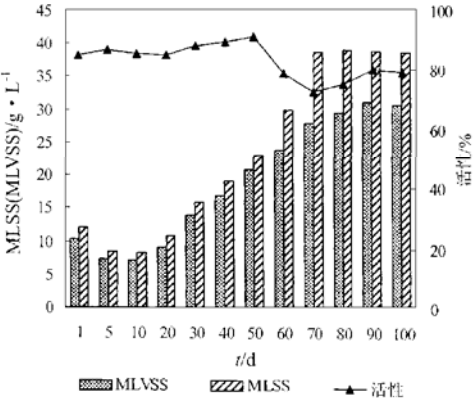


图 3 生物制氢反应器中的生物量变化

Fig. 3 Variation of biomass and activity of anaerobic activated sludge in bio-hydrogen producing reactor

3 结论

(1) 降低 pH 值可有效抑制厌氧产酸发酵过程中出现的产甲烷菌群, 加速产氢反应器的启动. 通过适当的预处理措施及运行控制对策可实现直接利用产甲烷厌氧污泥作为生物制氢反应器的接种污泥.

(2) 填加了生物载体的产酸反应器能够耐受较低的 pH 值, 载体的保护作用使产氢系统具备了良好的酸碱缓冲性能. 丁酸型发酵、混合酸型发酵及乙醇型发酵适宜的 pH 值范围分别为 4.4~4.7, 4.2~4.5, 3.8~4.4, 突破了原来的 pH 值下限, 扩大了产氢细菌的活性范围.

(3) 乙醇型发酵比丁酸型发酵稳定, 并且产氢能力高, 因此, 乙醇型发酵是最佳产氢发酵类型.

参考文献:

- [1] Sasikala K, Ramana Ch V, Rao P R. Rhodoproduction of hydrogen from the wastewater of a distillery by *Rhodobacter sphaeroides* O. U. 001 [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1992, **17**(1): 23~27.
- [2] Kumar N, Das D. Continuous hydrogen production by immobilized *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08 using lignocellulosic materials as solid matrices [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2001, **29**: 280~287.
- [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, 1995, **20**(7): 541~545.
- [4] Yokoi H, Ohkawara T, Hirose J, *et al.* Characteristics of hydrogen production by aciduric *Enterobacter aerogens* strain HO-39 [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, **80**: 571~574.
- [5] Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, *et al.* Hydrogen production by immobilized cells of aciduric *Enterobacter aerogens* strain HO-39 [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, **83**: 481~484.
- [6] Yokoi H, Maeda Y, Hirose J. H₂ Production by immobilization cells of *clostridium butyricum* on porous glass beads [J]. Biotechnology Techniques, 1997, **11**(6): 431~433.
- [7] Karube I, Matsunaga T, Tsuru S, *et al.* Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum* [J]. Biochimica et Biophysica Acta, 1976, **444**(2): 338~343.
- [8] 刘艳玲. 两相厌氧系统底物转化规律与群落演替的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
- [9] Fang H H P, Liu H. Granulation of a hydrogen-producing acidogenic sludge [A]. In: Proceeding Part 2 of 9th World Congress Anaerobic Digestion [C]. Antwerpen, 2001. 527~532.
- [10] Noike T, Mizuno O. Hydrogen fermentation of organic municipal wastes [J]. Water Sci. & Tech., 2000, **42**(12): 155~162.
- [11] Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N. Effect of CO₂ removal on hydrogen production by fermentation [J]. Int. J. Hydrogen Ener., 1998, **23**(7): 559~563.
- [12] Hwang M H, Jang N J, Hyun S H, *et al.* Anaerobic biohydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH [J]. Journal of Biotechnology, 2004, **111**(3): 297~309.
- [13] Okamoto M, Miyahara T, Mizuno O, *et al.* Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes [J]. Water Sci. & Tech., 2000, **41**(3): 25~32.
- [14] Gaudy A F, Gaudy E T. Microbiology for Environmental Scientists and Engineers [M]. New York: McGraw-Hill, 1980, 519~566.
- [15] Doremus M G, Linden J C, Moreira A R. Agitation and pressure effects on acetone-butanol fermentation [J]. Biotechnol. & Bioeng., 1985, **27**(6): 852~860.
- [16] Ren N Q, Wang B Z, Huang J C. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotechnol. & Bioeng., 1997, **54**(5): 428~433.
- [17] 李建政, 任南琪, 秦智, 等. 产酸相反应器快速启动和乙醇型发酵菌群驯化 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, **34**(5): 591~594.
- [18] 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 [J]. 中国环境科学, 1995, **15**(6): 401~406.