

不同产酸发酵菌群产氢能力的对比与分析

任南琪, 秦智, 李建政 (哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 重点对乙醇型发酵菌群和丙酸型发酵菌群的产气及产氢能力进行了对比研究, 并对发酵菌群由丙酸型演替为乙醇型过程中的产氢速率变化进行了分析. 在有机负荷相同的条件下, 乙醇型发酵菌群表现出较高的产氢速率和比产氢速率, 最大产氢速率为 14.99 L/d, 最大比产氢速率为 3586.45 mmol/(kg·d). 而丙酸型发酵菌群产氢速率和比产氢速率都较低, 分别为 3.62 L/d, 196.46 mmol/(kg·d). 生物制氢反应器在运行中维持乙醇型发酵更有利于获得较高的氢气产量, 应尽量避免丙酸型发酵的发生.

关键词: 生物产氢; 乙醇型发酵; 丙酸型发酵; 产氢速率; 比产氢速率

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-05-0070

Comparison and Analysis of Hydrogen Production Capacity with Different Acidogenic Fermentative Microflora

Ren Nanqi, Qin Zhi, Li Jianzheng (School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The biogas (hydrogen) production capacity of ethanol type and propionic acid type fermentative microflora were compared, and the movement of hydrogen production rate according to the succession of microflora from propionic acid type to ethanol type was investigated. It was demonstrated that under the same loading rate, microflora of ethanol type fermentation had relatively high hydrogen production rate and specific hydrogen production rate, maximum hydrogen production rate was 14.99 L/d, maximum specific hydrogen production rate was 3586.45 mmol/(kg·d). While, for the microflora of propionic acid type fermentation, hydrogen production rate and specific hydrogen production rate were extremely low, maximum hydrogen production rate was 3.62 L/d, maximum specific hydrogen production rate was 196.46 mmol/(kg·d). In order to obtain high yield of H₂ in the fermentation process, ethanol type fermentation was preferred and propionic and type fermentation had to be avoided.

Keywords: bio-hydrogen production; ethanol type fermentation; propionic acid type fermentation; hydrogen production rate; specific hydrogen production rate

化石能源的开采与利用,使人类社会的可持续发展面临着严重困难,开发可再生的替代能源,已成为当今世界面临的一项重大课题.氢气作为一种理想的清洁能源,其生产和利用技术的开发已成为当今科学研究的热点.常规的物理化学制氢方法,以矿物资源为原料,需要消耗大量的能源,制氢成本较高.生物制氢技术,以其清洁、不需要消耗矿物资源和可再生等突出优点,受到了世人越来越多的重视,众多的科技工作者为此开展了大量的研究工作. Tanisho 等^[1]利用产气肠杆菌 E82005 获得的有效产氢率(H₂/糖)为 1.5 mol/mol, Yokio 等^[2]分离到耐酸菌 HO-39 的产氢率(H₂/培养基·时间)为 240 mL/(L·h), Rachman 等^[3]研究 *E. aerogenes*

HU-101 的突变株 *E. aerogenes* AY-2 获得的产氢率(H₂/糖)为 1.17 mol/mol.从国外生物制氢技术的研究成果来看,大多数采用纯菌种分批培养的方式,且需要对产氢微生物进行细胞固定化,成果水平还处在实验室中的基础研究阶段.

任南琪等^[4]的研究表明,利用两相厌氧处理工艺中的产酸相,通过厌氧微生物的发酵作用,从有机废水中制取氢气是可行的.有机废水的产酸发酵存在 3 种类型:丁酸型发酵、丙酸型

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目 (G2000026402)

作者简介: 任南琪(1959~),男,博士,教授,主要从事污水生物处理生理生态学及发酵法生物制氢技术研究.

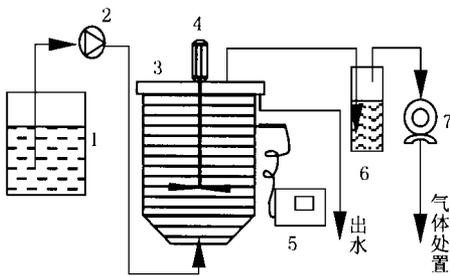
收稿日期: 2001-12-27; 修订日期: 2002-02-25

发酵^[5]和乙醇型发酵^[6],与其相对应的是 3 种不同类型的产酸发酵菌群:丁酸型发酵菌群、丙酸型发酵菌群和乙醇型发酵菌群.不同产酸发酵菌群的主要液相末端发酵产物不同,发酵气体的生成量以及发酵气体中的氢气含量也存在很大的差异.本文重点对乙醇型发酵菌群和丙酸型发酵菌群的产氢能力进行了对比研究,并就发酵类型演替过程中的产氢速率变化进行了分析,为发酵法生物制氢技术的最佳发酵类型的选择及其工程控制提供依据.

1 试验装置与方法

1.1 试验装置及流程

本研究采用的生物制氢反应器,由有机玻璃制成,属连续流搅拌槽式反应器(CSTR),内设气-液-固三相分离装置,为反应区与沉淀区一体化结构.反应区的有效容积为 9.6 L,沉淀区为 5.4 L.反应器设有搅拌装置,通过轴封密闭以保证反应器的厌氧条件.反应器外壁缠绕电热丝,通过温控系统保持反应器内温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.试验流程如图 1 所示.



1. 配水箱 2. 计量泵 3. 生物制氢反应器
4. 搅拌机 5. 温控仪 6. 水封 7. 气体流量计

图 1 试验装置及流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment

1.2 反应器的启动及发酵类型的调节

发酵生物制氢反应器启动所使用的污泥,是取自生活污水排放沟的底泥,经过沉淀、淘洗、曝气培养 1 周,形成沉淀性能良好的絮凝体后,接种到反应器中,开始启动运行.进水 COD 控制在 5000 mg/L ,HRT(水力停留时间)为 8 h.跟踪分析表明,反应器在启动后 1 个月左右时,液相末端发酵产物总量为 26.1 mmol/L ,各组分的百分比分别为:乙醇 47.6%、乙酸 34.5%、丙

酸 4.6%、丁酸 11.7%和戊酸 1.6%,形成了较稳定的乙醇型发酵.

在厌氧活性污泥产酸发酵类型的转变试验中,进水 COD 浓度和 HRT 保持不变,投加碳酸氢钠调节进水碱度为 500 mg/L ,将出水 pH 值维持在 5.0 左右.运行 10 d 后,液相末端发酵产物中各组分的百分含量为:乙醇 7.2%、乙酸 35.4%、丙酸 55.7%、丁酸 1.1%和戊酸 0.6%,即形成了丙酸型发酵.当碱度调节停止时,由于反应系统 pH 值的降低,废水发酵类型再次发生了转变,最终形成了乙醇型发酵.

1.3 底物

实验用底物为甜菜制糖厂的废糖蜜配制而成的有机废水,配水中投加少量 N 和 P,使进水 COD: N: P=1000: 5: 1.

1.4 分析项目及测定方法

液相末端发酵产物采用 GC-122 型气相色谱仪、氢火焰检测器;pH 值测定采用 pH-S-25 酸度计,碱度采用中和滴定法,以 CaCO_3 计;产气量由湿式气体流量计计量,发酵气体的组分采用 SC-II 型气相色谱仪、热导池检测器.

2 试验结果与分析

2.1 乙醇型和丙酸型发酵菌群的特征性液相发酵产物

乙醇型发酵菌群的 pH 生态位为 4.0 ~ 4.5,它产生的液相末端产物主要是乙醇和乙酸.丙酸型发酵菌群的 pH 生态位为 4.9 ~ 5.1,其液相末端产物则以丙酸和乙酸为主.本研究对乙醇型发酵和丙酸型发酵的液相末端发酵产物监测结果如图 2 和图 3 所示.在乙醇型发酵阶段(图 2),反应器出水中的乙醇含量在 $10.99 \sim 19.84\text{ mmol/L}$ 之间波动,乙酸的含量则维持在 $10.51 \sim 15.83\text{ mmol/L}$ 范围内,而丙酸摩尔浓度仅为 $1 \sim 2\text{ mmol/L}$,丁酸为 $1 \sim 4.63\text{ mmol/L}$,戊酸浓度更低,在 0.5 mmol/L 以下.作为乙醇型发酵目的产物的乙醇和乙酸含量,占液相末端发酵产物总量的 82% ~ 95%,其中乙醇的含量达到 39.11% ~ 58.23%.在丙酸型发酵阶段(图 3),出水中丙酸的摩尔浓度在 $9.23 \sim 14.15\text{ mmol/L}$ 之间,乙酸为 $6.31 \sim 10.67$

m mol/L,乙醇为 1.82 ~ 5.33 m mol/L,丁酸和戊酸大多都在 1 m mol/L 以下.丙酸型发酵的目的产物丙酸和乙酸占液相末端发酵产物总量的 78% ~ 91%,其中丙酸的百分含量达到 36.81% ~ 55.76%.结果证明,乙醇型发酵菌群和丙酸型发酵菌群的末端发酵产物差别很大.乙醇型发酵的液相末端产物以乙醇和乙酸为主,丙酸型发酵的液相末端产物则以丙酸和乙酸为主.

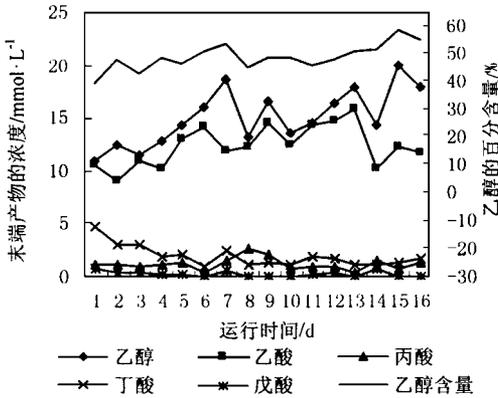


图2 乙醇型发酵菌群的发酵末端产物
Fig.2 End products of ethanol type fermentation process

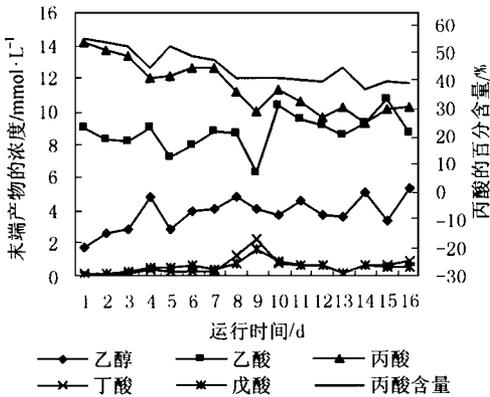


图3 丙酸型发酵菌群的发酵末端产物
Fig.3 End products of propionic acid type fermentation process

2.2 乙醇型和丙酸型发酵菌群的产氢能力

2.2.1 产气速率和产氢速率的比较

发酵生物制氢反应器以含碳水化合物为主的有机废水为底物,其发酵气体主要成分是

CO₂ 和 H₂.反应器的产气速率以及产氢速率与 HRT,进水 COD 浓度以及活性污泥生物量 VSS 有直接关系.本文在以上参数相同的条件下,对乙醇型发酵和丙酸型发酵的产气速率和产氢速率进行了分析比较(图 4 和图 5).

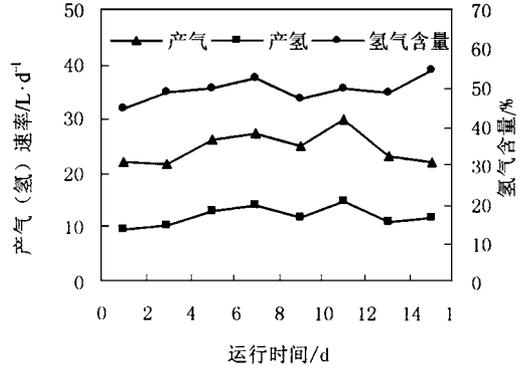


图4 乙醇型发酵菌群的产气(氢)速率和氢气含量

Fig.4 Hydrogen production rate and hydrogen content in biogas of ethanol type fermentation

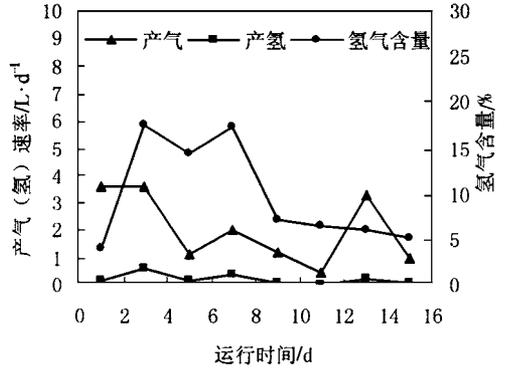


图5 丙酸型发酵菌群的产气(氢)速率和氢气含量

Fig.5 Hydrogen production rate and hydrogen content in biogas of propionic acid type fermentation

由图 4 可见,在乙醇型发酵运行阶段,反应器的产气速率基本能维持在 20L/d 左右,最大产气速率可达 29.97L/d.此阶段的发酵气体中的氢气含量也较高,基本保持在 50%左右,最低也达到了 45%,产氢速率最大可达到 14.99L/d.在丙酸型发酵运行期间(图 5),产气速率始终维持在 4L/d 以下,最大产气速率仅为 3.62L/d,.这种发酵类型的氢气含量极低,一般都在 10%以下,在丙酸发酵运行整个阶段,仅

有 3 天达到了 14.5%~17.5% 左右,产氢速率最大为 0.63 L/d.结果证明,乙醇型发酵比丙酸型发酵具有更强的产气和产氢能力,乙醇型发酵的产气速率和产氢速率比丙酸型发酵分别高出 8.3 倍和 23.8 倍.

从产氢代谢的机理分析,乙醇型发酵菌群将碳水化合物糖酵解为丙酮酸,丙酮酸在脱羧生成乙酰辅酶 A 的同时伴有 H_2 、 CO_2 的生成;此后乙酰辅酶 A 进一步降解为乙醇,因而乙醇型发酵具有较高的氢气产量.而丙酸型发酵菌群糖酵解碳水化合物产生的丙酮酸,并不形成乙酰辅酶 A,而是经过部分三羧酸循环途径降解为丙酸,此过程并无氢气产生.由于丙酸型发酵菌群中伴生有少量能产氢的其他代谢类型细菌,所以丙酸型发酵有少量的氢气产生.这可能是试验中乙醇型发酵菌群比丙酸型发酵菌群的产氢速率高得多的主要原因.

2.2.2 比产气速率和比产氢速率的比较

发酵生物制氢反应器的产气速率与反应器内的生物量 VSS 有直接关系,因此对比产气(氢)速率进行了进一步的分析.比产气(氢)速率是指每天每千克生物量 VSS 产气(氢)的毫摩尔数,用 $mmol/(kg \cdot d)$ 表示.从图 6 可知,在乙醇型发酵运行阶段,由于受不确定因素的影响,乙醇型发酵菌群的比产气速率在 5111.69~7172.9 $mmol/(kg \cdot d)$ 的范围内有所波动,而丙酸型发酵菌群的比产气速率则保持在

158.43~1188.23 $mmol/(kg \cdot d)$ 之间.就比产气速率而言,乙醇型发酵所达到的最大值要比丙酸型发酵最大值高出 6 倍.

由于丙酸型发酵的产气量和发酵气中的氢气含量比乙醇型发酵低得多(图 5),乙醇型发酵的比产氢速率要远远高于丙酸型发酵(图 6 和图 7).乙醇型发酵的比产氢速率维持在 2334.07~3586.45 $mmol/(kg \cdot d)$ 的范围内,而丙酸型发酵在 10.23~196.46 $mmol/(kg \cdot d)$ 之间,乙醇型发酵所获得的最高比产氢速率是丙酸型发酵最高值的 18.3 倍.

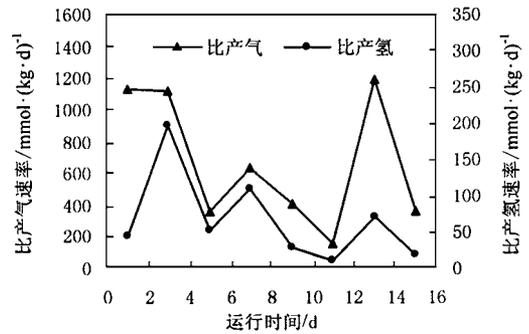


图 7 丙酸型发酵菌群的比产气(氢)速率

Fig.7 Specific biogas production rate and specific hydrogen production rate of propionic acid type fermentation

综上所述,乙醇型发酵菌群的产氢能力要远大于丙酸型发酵菌群,乙醇型发酵比丙酸型发酵更有利于发酵法生物制氢系统获得较高的氢气产率.因此,在生物制氢反应器的运行过程中,应监控反应器的运行状况并采取一定的控制对策和措施,将反应系统的发酵类型维持在乙醇型,尽量避免丙酸型发酵的发生.

2.3 产氢发酵菌群演替过程中产氢速率的变化情况

本试验阶段开始时,在其它运行参数保持不变的前提下,停止对进水碱度的调节,由于反应系统的 pH 值逐渐降低,丙酸型发酵菌群逐渐向乙醇型发酵菌群演替,最终形成了乙醇型发酵,对丙酸型发酵菌群向乙醇型发酵菌群的演替过程跟踪监测结果如图 8 所示.

从液相末端发酵产物组成的变化可知,在

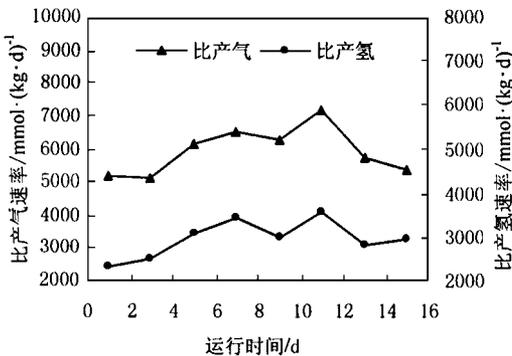


图 6 乙醇型发酵菌群的比产气(氢)速率

Fig.6 Specific biogas production rate and specific hydrogen production rate of ethanol type fermentation

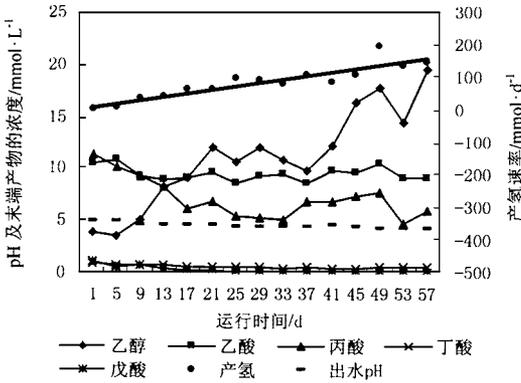


图 8 丙酸型向乙醇型发酵菌群演替中的产氢速率和末端产物

Fig. 8 The movement of hydrogen production rate and end products according to the succession of microflora from propionic acid type to ethanol type

丙酸型发酵菌群向乙醇型发酵菌群演替阶段,总的趋势是丙酸的含量逐渐地减少,乙醇含量则不断增加,其它发酵产物无明显变化.在这一演替过程中,氢气产率的增加似乎与乙醇产率的增加成正向相关.在运行过程中,乙醇产率显著增加,氢气产率也随之提高,当乙醇的浓度从 3.79 mmol/L 增加到 19.53 mmol/L 时,氢气产率则从 0.25 mmol/d 增加到了 144 mmol/d.液相末端发酵产物组成分析表明,演替完成后发酵产物中的丙酸浓度始终居高不下,氢气产量偏低.可见,此演替过程所形成的乙醇型发酵菌群与反应器最初形成的乙醇型发酵菌群之间存在显著差别.

试验证明,丙酸型发酵具有较强的稳定性.当限制性生态因子发生改变时,丙酸型发酵向其他发酵类型的演替过程是极其缓慢的,从丙酸型发酵到形成乙醇型发酵的演替过程历时长达两个月.而反应器启动仅需要一个月左右的时间即可达到典型的乙醇型发酵,且具有较大的氢气产量.所以,当发酵生物制氢反应器在运

行中发生丙酸型发酵时,应首先考虑重新启动反应器.

3 结论

(1)从生物制氢的角度分析,乙醇型发酵菌群在产气速率、产氢速率、比产氢速率和氢气含量等指标上都远远高于丙酸型发酵菌群.因而通过生态因子的调控,维持乙醇型发酵同时避免丙酸型发酵的形成,可保证生物制氢反应器获得较高的氢气产量.

(2)丙酸型发酵向乙醇型发酵的演替过程极其缓慢,当发酵生物制氢反应器在运行中发生丙酸型发酵时,应首先考虑重新启动反应器.

参考文献:

- 1 Tanisho S et al. Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium *Enterobacter aerogenes*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1994, **19**:807 ~ 812.
- 2 Yokoi H et al. Hydrogen production by immobilized cells of aciduric *Enterobacter aerogenes* strain HO-39. *J. Ferment. Bioeng.*, 1997, **83**(5):481 ~ 484.
- 3 Rachman M A et al. Hydrogen production with high yield and high evolution rate by self-flocculated cells of *Enterobacter aerogenes* in a packed bed reactor. *J. Ferment. Bioeng.*, 1998, **49**:450 ~ 454.
- 4 Ren Nanqi, Wang Baozhen, Ma Fang. Hydrogen bio-production of carbohydrate by anaerobic activated sludge process. *Proc. In: Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo. 68th Date. 1995*, 145 ~ 153.
- 5 Cohen A, Gemert J M, Zoere meyer R J, Breure A M. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater. *Proc. Biochem.*, 1984, **19**: 228 ~ 237.
- 6 Ren Nanqi, Wang Baozhen, Huang Juchang. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. *Biotechnology & Bioengineering*, 1997, **54**(5):428 ~ 433.
- 7 Ren Nanqi, Chen Xiao-lei, Zhao Dan. Control of fermentation types in continuous-flow acidogenic reactors: effects of pH and redox potential. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2001, **8**(2): 116 ~ 119.