

糖蜜、淀粉与乳品废水厌氧发酵法生物制氢

刘敏,任南琪,丁杰,李永峰,徐丽英

(哈尔滨工业大学环境生物技术研究中心,哈尔滨 150090, E-mail: liumin72@sina.com)

摘要:采用连续流厌氧发酵法研究了糖蜜废水、淀粉废水与牛奶废水生物制氢,讨论了有机物中 3 大类物质的厌氧发酵产氢的可行性,并对几种底物的产氢稳定性进行了探讨.结果表明,糖蜜废水与淀粉废水都是较好的厌氧发酵法生物产氢底物,在 3 大类有机物中碳水化合物是目前技术条件下最具有可能性的原材料.在碳水化合物中,溶解性好的糖比溶解性差的淀粉在目前的技术条件下具有生物产氢可行性,而淀粉比溶解性糖更具有产氢前景.不同底物厌氧生物制氢的生态位范围有所不同,对于溶解性好的糖,稳定运行的工程控制参数为 $\text{pH } 4.5 \pm 0.3$,而溶解性较差的淀粉废水为 $\text{pH } 4.0 \pm 0.2$;厌氧发酵产氢的 ORP 值也随底物的不同而不同,但总体必须低于 -220 mV ,在 -300 mV 左右时较好.牛奶废水不适用于作为 CSTR 反应器中发酵法生物制氢底物.

关键词:生物制氢;糖蜜废水;淀粉废水;乳品废水;碳水化合物;稳定性

中图分类号: X171.1; X792 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0065-05

Anaerobic Fermentation Biohydrogen Production from Molasses, Starch and Milk Wastewaters

LIU Min, REN Nan-qi, DING Jie, LI Yong-feng, XU Li-ying

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: liumin72@sina.com)

Abstract: Research of anaerobic fermentation biohydrogen production from molasses, starch and milk wastewater in CSTR was conducted. The theoretic possibility of biohydrogen production from three kinds of organic materials and the hydrogen producing stability was also discussed. The results indicated that molasses and starch wastewaters are preferable feeds for anaerobic biohydrogen fermentation. The hydrocarbon is the optimal feed in the main three kinds of organic materials at present time. The sugars which dissolving better are preferable materials for biohydrogen production than starch at present, but the starch is better than sugars for biohydrogen production in the future if the conditions could be controlled good. The niches are variety along with the different of feeds. The optimal pH values of stability operational controlling is 4.5 ± 0.3 for sugars wastewater and 4.0 ± 0.2 for starch wastewater. The ORP value must lower than -220 mV and the optimal value is about -300 mV . The milk wastewater is not the suitable biohydrogen production material in CST reactor.

Key words: biohydrogen production; molasses; starch; milk wastewaters; carbohydrate; stability

长期以来,生物制氢的研究与开发重点集中在光合产氢工艺^[1],厌氧发酵法生物制氢技术一直被忽略,但是,通过厌氧发酵法从有机废水中制取氢气以其特有的优势正被越来越多的科技工作者所接受,并在这一方面开展了大量的研究工作^[2].

研究表明^[3],采用厌氧发酵法工艺从有机废水中制取氢气是可行的.目前,对于厌氧发酵法生物制氢的研究,主要集中在各类环境因子尤其是 pH 值对氢气产量的影响方面^[4~6]. Osamu Mizuno^[7]等还研究了氮气吹扫对系统的影响,结果氢气产量提高了 65%.但上述研究中,都是间歇试验或半连续流试验,离生物制氢的工业化生产要求较远.在连续流基础上研究环境因子的影响对于推动生物制氢的产业化进程将具有重要的意义.用于厌氧发酵法生物制氢的底物有很多种,常用的有葡萄糖、蔗糖、淀粉

等^[8,9],也有人采用城市有机固体废弃物和生活垃圾^[10,11].尽管研究中都获得了氢气,然而,用什么物质作为厌氧产氢发酵的底物最具有工业应用的可能性,目前仍然未有定论.在有机废水的厌氧产氢发酵过程中,根据末端发酵产物的不同,目前主要研究 2 种发酵类型,即乙醇型发酵和丁酸型发酵^[12,13],这 2 种发酵类型都具有较高的产气(氢)能力.相比之下,乙醇型比丁酸型具有更多的优点^[14].

本研究利用 CSTR 反应器,在乙醇型发酵的基础上研究糖蜜废水、淀粉废水和牛奶废水生物产氢.另外,由于反应系统的运行稳定性直接影响生物制氢反

收稿日期: 2003-09-26; 修订日期: 2004-02-16

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

作者简介: 刘敏(1972~),男,博士生,主要从事水污染防治技术研究.

反应器的产氢能力甚至关系到系统运行的成败,因此在本研究中对系统的运行稳定性也进行了探讨。

1 实验材料和方法

1.1 试验装置

试验装置,采用内设气-液-固三相分离装置的高效产酸反应器(CSTR,发明专利号 98240801.3)作为生物制氢反应设备,反应器由有机玻璃材料制成,内设搅拌装置,通过水封保证反应器内部的厌氧条件及气体收集完全(如图 1 所示)。反应器有效容积 9.2 L,通过电加热方法控制温度在 $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。运行中分别以甜菜制糖厂的废糖蜜(含总糖分 48%~58%)、玉米淀粉和松花江牌全脂奶粉人工配制成糖蜜、淀粉以及奶粉废水为底物连续进水,配水中投加少量 N 和 P,使进水 COD:N:P $\approx 1000:5:1$ 。

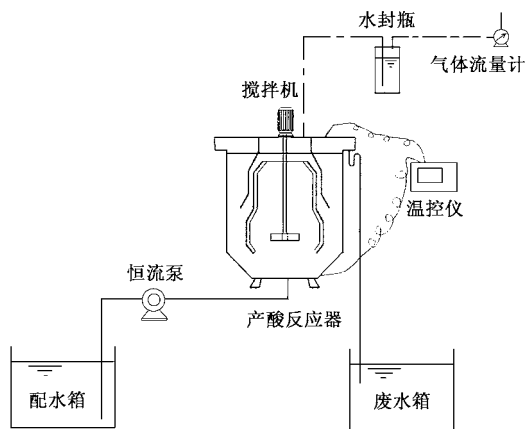


图 1 实验装置及流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental set up

1.2 分析方法

试验过程中 pH 值、VSS、SS、碱度、ORP 等采用标准方法,糖测定方法采用葡萄糖试剂盒。

有机酸组成及含量用气相色谱仪(GC-122 型)分析,气相色谱分析条件:色谱配置 $2\text{ m} \times \varnothing 5\text{ mm}$ 不锈钢螺旋柱,内装 2% H_3PO_4 处理过的 GDX-103 担体(60~80 目),载气(氮气)流量 37 mL/min ,燃气(氢气)流量 30 mL/min ,助燃气(空气)流量 360 mL/min ,柱温 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$,汽化室温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

氨基酸测定采用凯氏定氮仪和配可见光检测器的日立 835-50 型全自动氨基酸分析仪,色谱条件:分析柱内装 2169 号阳离子交换树脂的 $150\text{ mm} \times 4.0\text{ mm}$ 不锈钢柱,去氨柱为内填 2650 号树脂的 $120\text{ mm} \times 4.0\text{ mm}$ 不锈钢柱,分析柱温度 $58\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应

盘管温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,泵 1 流速 0.55 mL/min ,泵 2 流速 0.3 mL/min ,进样量 $50\text{ }\mu\text{L}$ 。

长链脂肪酸用配氢火焰离子检测器的岛津气相色谱仪,色谱条件:色谱柱内填 16% DEGS/Chromosorb W AM(60~80 目),柱温 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$,气化室温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气流速 35 mL/min 。

2 实验结果与分析

2.1 不同底物的产氢能力比较

图 2(a)所示为糖蜜废水产气及产氢曲线,由图 2 可知,随着有机负荷的增加,气体产量及氢气产量都随之上升。对于糖蜜废水,在 COD 负荷低于 $30\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 以前,气体产量及氢气产量都很低,这主要是因为在这种负荷条件下,由于有机物的量仅够微生物正常的生长和新陈代谢所需,没有更多的能量转化为氢气释放出来;当 COD 负荷上升到 $60\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 后氢气产量逐渐趋于平衡,并没有随气体总量的增加而明显增加,这说明在微生物总量相对稳定的情况下,反应器中微生物的产氢能力已经达到最大;当 COD 负荷上升到 $85\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 以后,气体总产量趋于平衡,出水中也开始出现没有利用的糖,并且随着负荷的升高出水中糖含量也增加。因此,从生物制氢的角度看,反应器的最佳 COD 负荷为 $60\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,从产酸发酵的角度看,反应器的最佳 COD 负荷为 $85\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,此时氢气产率($\text{H}_2/\text{葡萄糖}$)为 $61.6\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

当进水中有机物为淀粉时,其产气量和氢气产量如图 2(b)所示。随着负荷的升高产气量和氢气产量也随之增加,但当 COD 负荷达到 $25\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,气体产量急剧下降,反应器发生过酸化现象。在有机负荷为 $\text{COD } 22.0\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时反应器获得最大氢气产率 87.5 mL/g 。

乳品废水中主要含碳水化合物,其中糖类、脂类和蛋白质分别占 1/3 左右,用乳品废水生物产氢具有理论上的可行性。当用乳品废水作为产氢底物时,试验中没有得到满意的结果,大部分时间没有气体生成,最大产气量只有 5 L/d ,但氢气含量很高,达到 65.7%,随后产气过程很快停止。原因主要是:①反应器产气后水中的脂类物质与污泥大量上浮,脂类物质粘附在污泥上阻碍了污泥与其他底物的接触,微生物的作用得不到发挥;②蛋白质在厌氧条件下很快发生脱氨作用,游离氨的大量存在具有较大毒性,会部分抑制产氢微生物的活性。但是,这并不是说牛奶废水不能用于发酵法生物制氢,对反应器进

行改造,如采用厌氧滤器等可有效截留微生物的反应器形式,牛奶废水的厌氧发酵法生物产氢还是有

可能的.

比较而言,在这 3 种底物中,糖蜜废水产氢比较

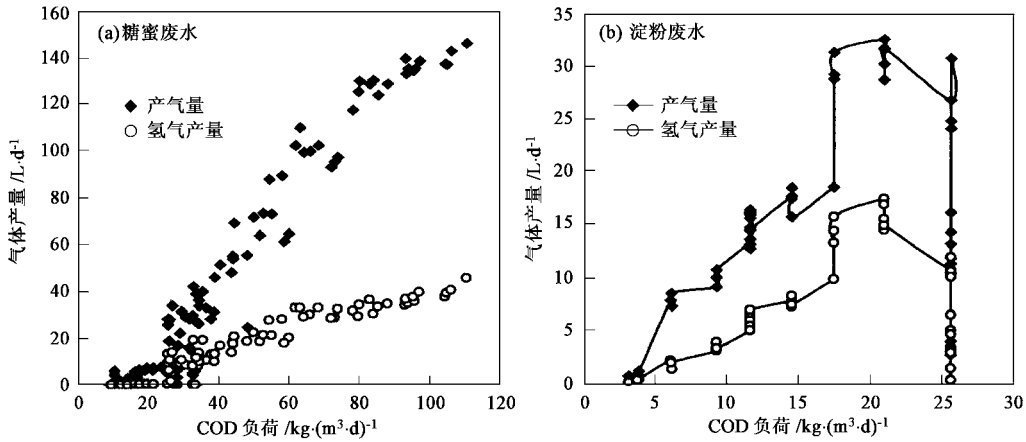


图 2 有机负荷对发酵气体产量及氢气产量的影响

Fig. 2 The effect of organic loading on biogas and hydrogen production

稳定,而淀粉废水产氢量与氢气含量较高,只要能够保持 pH 值的稳定,淀粉废水是较为有前途的厌氧产氢底物,而牛奶废水则需要进一步的研究.

2.2 不同底物产氢过程中的 pH 与 ORP 生态位

图 3 所示为糖蜜废水、淀粉废水及牛奶废水作为底物时产氢发酵反应器中的 pH 变化情况.由图 3 可以看到,利用糖蜜废水时出水 pH 值范围在 4.5 ~ 5.0,经过反应初期的振荡后,反应器出水 pH 值稳定在 4.7 ~ 4.8,并形成稳定的乙醇型发酵.利用淀粉废水时,出水 pH 值在 3.5 ~ 4.5 之间波动,总趋势是随着 COD 负荷的增加出水 pH 值逐渐下降,但在 pH 4.2 和 pH 3.85 有 2 个相对稳定的台阶,也就是在 COD 负荷小于 $18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时,出水 pH 值在 4.2 左右,COD 负荷大于 $18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 后,出水 pH 值下降随后稳定在 3.85 左右,并在 $22.0 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 得到最大的产气量和氢气产量,发酵类型始终为乙醇型.当 COD 负荷大于 $25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 后,出水 pH 值降低到 3.7 以下,丙酸产量大幅度上升,随后反应器发生过酸化现象.对于牛奶废水,其出水 pH 值很少有稳定的时候,但总地来看其波动范围始终在 5.0 ~ 6.0,大多时间是在 5.4 左右,生化反应属于丁酸型发酵.由此可以知道,由于底物中所含的阳离子物质(如 NH_4^+)不同,微生物在进行厌氧产氢发酵过程中自然形成的对 pH 值变化具有缓冲作用的碱度也不同,最终表现为 pH 值范围有明显的不同.

图 4 所示为利用不同底物时反应器中的 ORP 变化情况.由图 4 可知,在经过反应初期急剧变化

后,利用糖蜜废水时反应器中 ORP 值在 - 260 ~ - 320 mV 之间波动,达到较为稳定的乙醇型发酵时则是在 - 300 ~ - 320 mV 之间变化;利用淀粉废水时则在 - 200 ~ - 300 mV 之间变化,达到较为稳定的乙醇型发酵时则是在 - 250 ~ - 300 mV 之间变化;而利用牛奶废水时则是在 - 220 ~ - 260 mV 之间,到后期丁酸型发酵时 ORP 值略有上升,在 - 220 mV 左右.总地来看,不管是用什么底物,要进行厌氧发酵产氢其 ORP 值必须低于 - 220 mV,在 - 300 mV 左右时较好.

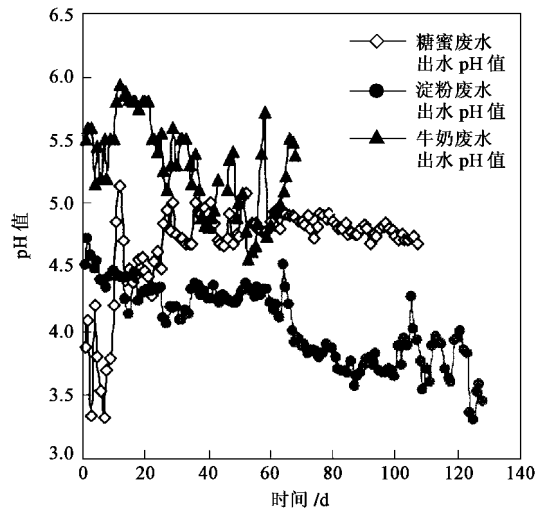


图 3 不同底物产氢过程中的 pH 值变化

Fig. 3 The variety of pH values in biohydrogen production from different substrates

2.3 不同底物产氢发酵的可行性分析

厌氧发酵法生物制氢过程相当于两相厌氧消化

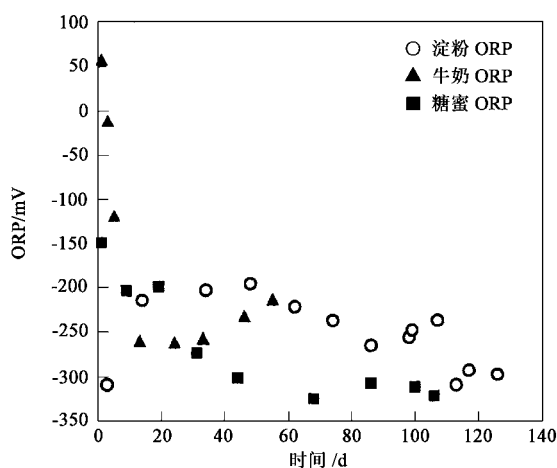


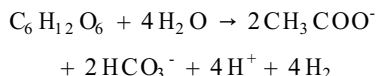
图4 不同底物产氢过程中的 ORP 情况

Fig.4 Variety of ORP values in biohydrogen production from different substrates

工艺中的产酸发酵过程.在生物制氢的可行性底物探索过程中,人们采用了多种不同的物质如生活垃圾、工业废弃物、城市污水处理厂剩余污泥等,也获得了氢气.但是,这些底物的产氢速率都不是很高,也就是说微生物在利用这些底物的过程中存在很大的困难.什么样的底物适合厌氧发酵法生物制氢,而且能够具有工业化生产的可行性,这需要对各类有机物从理论上分析,并且在实验中进行验证.在此对3大类有机物进行理论上的探讨.

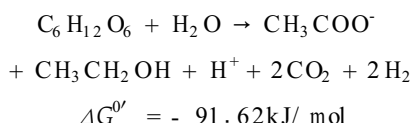
2.3.1 碳水化合物(糖类物质)

两相厌氧消化碳水化合物废水已经进行了深入的研究,结果证明两相厌氧系统处理该种废水效果稳定.碳水化合物的酸化具有热力学可行性:



$$\Delta G^{0'} = -206 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G' = -318 \text{ kJ/mol}$$

($\Delta G'$ 在氢分压 10.1325 Pa, pH = 7, 产物浓度 1 ~ 20 mmol/L, Thauer, 1977). 从反应式可以看到, 1 mol 葡萄糖经厌氧发酵后可以产生 4 mol 氢气.但在实际试验中发现,在产氢产酸反应器中,乙酸的产量虽然很高,但同时还有大量其它挥发酸和醇产生,而且氢气产量和乙酸的产量没有相关性.相反,随着乙醇含量的上升(稳定状态时含量与乙酸相当),氢气产量和含量都明显地上升,在发酵气体中可达 50%,呈标准的乙醇型发酵.乙醇型发酵生化反应可表示为:



该反应具有热力学可行性,因此作为厌氧发酵产氢底物也就具有理论可行性.

2.3.2 脂类物质

长链脂肪酸的厌氧降解一直是一个难点.在厌氧条件下,长链脂肪酸通过 β 氧化途径被生物降解,而 β 氧化是热力学不利反应,其反应方程如下:

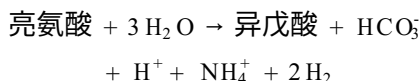


$\Delta G^{0'} = +48 \text{ kJ/mol}$ (该值因碳链长短的不同而稍有变化)

在长链脂肪酸转化为乙酸和其它小分子有机酸过程中,需要严格的微生物合营关系.在厌氧生物处理中,产甲烷菌的作用可使 β 氧化反应成为热力学有利反应,从而使整个反应得以进行.在产酸相中由于产甲烷菌的缺乏使得整个反应效率很低,因而长链脂肪酸类物质作为产氢底物具有较大的局限性.在本试验中考察了链长为 C_{12} 到 C_{20} 的长链脂肪酸的厌氧降解情况,发现在 C_{18} 以下脂肪酸的转化率都比较高,达到 74.3% ~ 83.3%,而 C_{20} 、 $\text{C}_{18:2}$ 、 $\text{C}_{18:3}$ 都转化为 $\text{C}_{18:1}$ 后难以进一步转化,因此,尽管反应式中每一次 β 氧化都能释放出 2 个氢分子,但如何使生成的氢释放出去,使整个生化反应能够持续进行下去,还有大量的研究工作需要做.

2.3.3 蛋白质类物质

在产酸相中,蛋白质可以被水解,但单一氨基酸的酸化效率决定了蛋白质的转化效率.最通常的厌氧发酵途径就是氨基酸通过脱氨基作用转化为相应的挥发酸,其反应如下:



$$\Delta G^{0'} = 4.2 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G' = -59.5 \text{ kJ/mol}$$

在标准状态下,亮氨酸的酸化为热力学不利反应,然而在厌氧条件下,这种反应具有了热力学可行性.一些其它的氨基酸,如脯氨酸,在产酸相中由于缺乏一些微生物的合营关系,转化受到了限制.在本试验中,游离氨基酸全部转化,但蛋白质转化氨基酸的转化效率仅有 10% 左右,而游离氨基酸在废水中含量很低(仅占 1% 左右),因此,蛋白质在产酸相中的水解酸化效率较差,作为产氢底物是不合适的.

上述分析表明,在 3 大类有机物中,碳水化合物是目前最有前景的厌氧发酵法产氢底物,其它 2 类物质目前研究结果证明虽然具有理论上的可行性,但作为产氢底物是不合适的.

2.4 不同碳水化合物产氢发酵的稳定性分析

试验过程中发现,在控制发酵类型的前提下,产

氢含量与总量主要受 pH 值影响,而 ORP 值难于控制,如果保证了反应器厌氧条件,则 ORP 值基本满足厌氧产氢细菌的生态位条件,没有必要控制。其它运行参数,如水力停留时间和污泥负荷等,属于一级可控参数,通过调节泵流量或底物浓度等,可以很容易地得到控制。因此,碳氢化合物发酵产氢的稳定性问题,实际就是厌氧发酵过程中的 pH 值控制问题。试验结果证明,反应器中 pH 过高,则氢气产量及含量不高,pH 值低,氢气的产量及含量随之上升,但过低的 pH 值容易导致反应器过酸化。因此,需要寻找一个工程运行中合适的 pH 值范围。

在碳水化合物产氢试验中,研究了葡萄糖、糖蜜和淀粉废水产氢发酵的稳定性。试验结果表明,葡萄糖和糖蜜在厌氧发酵产氢过程中维持稳定的乙醇型发酵,在不加其它物质调节的情况下,pH 值一般在 4.5 ± 0.4 ,并且该值不随水力停留时间($3.1 \sim 10\text{h}$)和 COD 负荷[$8 \sim 110 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$]的变化而发生大的变化。在用淀粉进行研究的过程中,水力停留时间必须 $\geq 4.0\text{h}$,否则将有大量的淀粉洗出,另外,反应器中 pH 值随着有机负荷的增加而下降,在不加碱液调节的情况下,pH 值在 4.2 和 3.8 有 2 个相对稳定的台阶,因此工程运行中可控制 pH 值范围为 4.0 ± 0.2 ,当 COD 负荷上升到 $25 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时 pH 值下降到 3.75 以下,产氢总量明显下降,而且 pH 值随着运行时间的增加继续降低,最后达到 3.3,此时微生物产氢活性几乎全部被抑制,反应器中淀粉积累并开始洗出。由此可知,在不外加药剂控制 pH 值的情况下,溶解性好的糖要比水溶性差的淀粉运行稳定性好。但是如果外加药剂调控 pH 值,则淀粉是更好的产氢底物。

从工程运行考虑,pH 值过高或过低都不利于工艺的推广应用,而且不同底物其最适 pH 值也不同,综合上述产氢试验以及稳定性分析,建议对于溶解性糖类废水,工程控制参数为 pH 值 4.5 ± 0.3 左右,对于淀粉废水,其控制参数为 pH 值 4.0 ± 0.2 左右。

3 结论

(1) 在 3 大类有机物中,碳水化合物最具有厌氧生物产氢可行性,而在碳水化合物中,溶解性糖类比溶解性差的淀粉等更具有产氢可行性,而在控制好生态条件(如 pH 值)的情况下,淀粉比溶解性糖更具有产氢前景。

(2) 在碳水化合物中,对于溶解性好的糖,生物产氢稳定运行的 pH 值工程控制参数为 4.5 ± 0.3 ,对于溶解性较差的淀粉废水,其控制参数为 pH 4.0 ± 0.2 。

参考文献:

- [1] Patrick C H, Bene mann J R. Biological hydrogen production: fundamentals and limiting process [J]. International J of Hydrogen Energy, 2000, **27**:1185 ~ 1193.
- [2] Debabrata Das, T Nejat Veziroğlu. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature [J]. International J. of Hydrogen Energy, 2001, **26**:13 ~ 28.
- [3] Ren Nanqi, Wang Baozhen, Ma Fang. Hydrogen bio-production of carbohydrate by anaerobic activated sludge process [A]. Proc. In: Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo. 68th Date [C]. 1995, 145 ~ 153.
- [4] Fang H P, Liu Hong. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture [J]. Bioresource Technology, 2002, **82**:87 ~ 93.
- [5] Young Joon Lee, Takashi Miyahara and Tatsuya Noike. Effect of pH on microbial hydrogen fermentation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, **77**:694 ~ 698.
- [6] Ren Nanqi, Wang Xiangjing, et al. Hydrogen production with high evolution rate and high yield by immobilized cells of hydrogen-producing bacteria strain B49 in a column reactor [J]. High Tech. Letter, 2002, **8**(4):21 ~ 25.
- [7] Mizuno O, Dinsdale R, Hawkes F R, Hawkes D L, Noike T. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging [J]. Bioresource Technology, 2000, **73**(1):59 ~ 65.
- [8] Ueno Y, Otsuka S, Morimoto M. Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture [J]. Journal of Fermentation and Bioprocessing, 1996, **83**:194 ~ 197.
- [9] Yokoi H, Maki R, Hirose J, Hayashi S. Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes [J]. Biomass & Bioenergy, 2002, **22**:389 ~ 395.
- [10] Lay J J, Young Joon Lee, Tatsuya Noike. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste [J]. Wat. Res., 1999, **33**(11):2579 ~ 2586.
- [11] Annika T Nielsen, Helena Amandusson, Robert Bjorklund, Helen Dannetun, Jörgen Ejertsson, Lars-Gunnar Ekedahl, Ingemar Lundström, Bo H Svensson. Hydrogen production from organic waste [J]. Hydrogen Energy, 2001, **26**:547 ~ 550.
- [12] Cohen A, Gemert J M, Zoere meyer R J, et al. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater [J]. Process. Biochem., 1984, **19**:228 ~ 237.
- [13] Ren Nanqi, Wang Baozhen, Huang Juchang. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. Biotechnology & Bioengineering, 1997, **54**(5):428 ~ 433.
- [14] 秦智,任南琪,李建政.丁酸型发酵产氢的运行稳定性 [J]. 太阳能学报, 2004, **25**(1):