

科研与开发

乙醇型发酵法生物制氢中 COD 浓度变化对发酵厌氧活性污泥产氢系统的影响

李永峰^{1,2}, 万松¹, 焦安英¹, 徐菁利², 杨传平¹

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 上海工程技术大学化工学院, 上海 201620)

摘要:以糖蜜废水为底物, 利用连续流搅拌槽式反应器(CSTR)作为反应装置, 通过实验在乙醇型发酵情况下, 维持其他参数不变, 改变反应器内 COD 浓度, 对糖蜜废水厌氧发酵生物制氢进行了研究。结果表明在一定范围内, 反应器的产氢产气量随着 COD 浓度变化成正比, 超过某一范围系统即崩溃。

关键词:生物制氢; 乙醇型发酵法; COD

中图分类号: TQ116.2; X382

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0037-03

Effects of COD on activated sludge anaerobic fermentation system for hydrogen production

LI Yong-feng^{1,2}, WAN Song¹, JIAO An-ying¹, XU Jing-li², YANG Chuan-ping¹

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. School of Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering and Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: The anaerobic fermentation of molasses wastewater for bio-hydrogen production is studied with CSTR as a response device and keeping controllable parameters of the response system unchanged. The results show that the amount of hydrogen and gas produced in the reactor is in the direct proportion to the variation of COD concentration, out of a certain degree, the system will collapse soon.

Key words: biohydrogen production; ethanol-type fermentation; COD

氢气是生物能源中最理想的载能体, 有望依此解决化石能源匮乏、温室效应和环境污染等问题, 利用富含碳水化合物、有机物的工业有机废水进行生物制氢, 既利用了废物降低环境污染, 又生产了清洁能源, 实现了资源的综合利用^[1-4]。笔者以糖蜜废水为底物, 利用连续流搅拌槽式反应器(CSTR)作为反应装置, 研究了反应器内 COD 浓度对糖蜜废水厌氧发酵生物制氢的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置和原料

该实验所使用的是连续流搅拌槽式反应器(CSTR), 其总容积为 19 L, 有效容积 9.6 L。反应器分为反应区、沉淀区、分离区、导流区和污泥回流区, 内设气-固-液三相分离装置, 采用具有一定提升能力和混合能力的扇形涡轮搅拌器, 通过搅拌器搅拌, 促使污泥经回流缝回流, 使反应器内混合液处于紊流状态, 减小絮凝体颗粒的界面层厚度及温度梯度,

提高传质速率; 反应区的内壁设竖向挡板, 避免由于搅拌造成的混合液旋流。同时配备气体流量计、恒温装置及废水输入泵, 可以使反应器中活性污泥保持恒定温度(约 35℃), 并以恒定流速向反应器中补充有机废水^[5]。

实验废水采用糖蜜废水加水稀释而成, 废水配置时应投加一定量的农用复合肥(实验中按比例投放磷酸盐及硝酸盐, 用以替代农用复合肥^[6]), 使废水中的 COD:N:P 质量比保持在 100:5:1 左右, 以保证污泥微生物在生长过程中对 N、P 营养的需求。

1.2 污泥驯化与运行控制

所选种泥来自哈尔滨某污水厂生活污水排放沟的底泥, 经过过滤、沉淀、淘洗后, 在室温下进行曝气培养, 培养基质为碳源(糖类), 和 N、P 配制而成的营养液, 质量比为 100:5:1, 保持 pH 在 4.5~5.0。在培养过程中, 由于前期室温过低, 导致污泥培养时间过长, 影响了种泥泥量的增长及污泥活性。在培养初期的 10 d 里, VSS(挥发性悬浮物)仅为

收稿日期: 2009-05-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划("863")项目(2006AA05Z109); 上海市重点科技攻关项目(071605122)

作者简介: 李永峰(1961-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境工程与生物能源, dr-lyf@163.com; 杨传平(1957-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为林木改良与生物技术, 通讯联系人, 0451-82190006, dr-yep@163.com。

1.80 g/L,代表生物活性的 VSS/SS(SS 为悬浮物)平均为 18.5%左右;适当升温后,可以观察到污泥由黑色逐渐变为灰色,泥量增长,当变为棕黄色时,污泥絮体性能较良好,活性较强,即可作为种泥接种到制氢反应器中开始驯化。此时 VSS 为 4.3 g/L,VSS/SS 提高为 25.4%,但仍属低活性。

已有研究显示当温度调节在 35~38℃时反应器中的厌氧活性污泥和微生物菌群具有最强的发酵与繁殖速度,其有机物酸化率及产气率达到最大。本实验将电热丝缠绕在反应器外壁,通过温控仪将反应器内温度控制在(35±1)℃。反应器中搅拌速率对反应的影响也比较大,它不但影响混合液的流动状况,决定微生物与底物的接触机会,而且对代谢速率、气体释放速率及生物发酵途径都有较大影响。通过以往实验的研究证实,一般认为搅拌器的转速为 60 r/min 为最适宜转速^[5]。

厌氧活性污泥发酵产氢反应器在运行过程中,维持水力停留时间(HRT)8 h 不变,通过改变进水 COD 浓度提高 OLR。运行过程划分为 4 个阶段:第 1 阶段为反应器启动后的稳定运行阶段,即进水 COD 2 000 mg/L 的稳定运行期,共计 5 d;第 2 阶段将进水 COD 提升至 4 000 mg/L,运行 17 d;第 3 阶段将进水 COD 提升至 6 000 mg/L,运行 18 d;第 4 阶段将进水 COD 提升至 8 000 mg/L。整个过程中进水 pH 在 5.0~6.0 范围有所变动。

1.3 分析项目及方法

发酵气体产物及组分采用 SC-II 型气相色谱测定^[7];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;依照国家标准、采用 COD-571 型化学需氧量测定仪测定进、出水 COD;用 PH-25 型酸度计测量 pH 和氧化还原电位(ORP);用 LML-1 型湿式气体流量计计量产气量;利用差量法测定废水中悬浮物(SS)和挥发性悬浮物(VSS)。

2 结果与分析

2.1 反应器的初始运行状态

采用前期曝气培养污泥,即 VSS 为 4.3 g/L,VSS/SS 为 25.4%进行再启动,保持 COD 质量浓度 2 000 mg/L,HRT 为 8 h,温度控制在(35±1)℃。达到稳定状态时,反应器中的生物量为 4.6 g/L 左右,产气量为 3.87 L/d 左右,产氢量为 1.24 L/d 左右;液相末端产物各组分的含量分别为乙醇 340 mg/L、乙酸 379 mg/L、丙酸 64 mg/L、丁酸 147 mg/L、戊酸

33 mg/L,其中乙醇和乙酸占液相末端产物总量的 74.66%,为典型的乙醇型发酵。出水 pH 为 4.4,ORP 为 -320 mV。

2.2 进水 COD 浓度对产氢系统运行的影响分析

如图 1 所示,在反应的第 4 阶段,即 COD 浓度为 8 000 mg/L 之前的 40 d 里,有机废水发酵产氢系统的产氢能力是随着进水 COD 浓度的提高而增加的。系统在 COD 2 000 mg/L 条件下,平均产气量为 3.88 L/d,平均产氢量为 1.34 L/d;当 COD 质量浓度提高到 4 000 mg/L 时,该条件下达到稳定时的平均产气量、产氢量分别为 7.28 L/d 和 2.32 L/d,比提高前的稳定产气量和产氢量分别提高了 46.6% 和 42.24%。在进水 COD 质量浓度 6 000 mg/L 条件下达到运行稳定时的平均产气量、产氢量分别为 9.85 L/d 和 3.27 L/d,比提高前的稳定产气量和产氢量分别提高了 26.09% 和 29.28%。

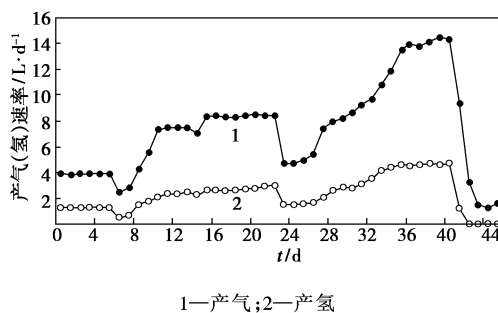


图 1 反应运行过程中产气量与产氢量的变化

在进水 COD 质量浓度从 2 000 mg/L 提高到 4 000 mg/L,以及进一步提高到 6 000 mg/L 的 2 次有机负荷(OLR)变化过程中,反应系统的产气量和产氢量都出现了先下降再上升并逐渐达到稳定状态这一变化规律(如图 2),这可能是因 OLR 的骤变造成系统内环境变化而引起的。pH 和碱度(ALK)分别先由提高前的 4.2、95 mg/L 逐渐降低到 3.2 mg/L 和 35 mg/L 最低值,之后逐步回升并最终稳定在 3.8 mg/L 和 57 mg/L 左右。

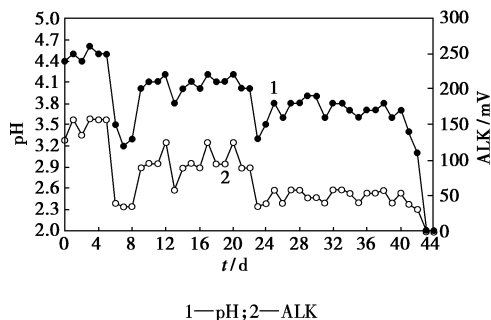


图 2 反应过程中 pH 和 ALK 的变化

生物量 VSS 也出现了先下降再升高的变化规律(如图 3),达到 4.8 g/L 左右维持稳定;VSS/SS 值由提高前的 0.72 上升到了提高后的 0.76 左右,说明活性污泥的生物活性得到了提高。可见 OLR 的提高改变了厌氧活性污泥发酵产氢系统的 pH、ALK 和 ORP 等条件,这一变化在反应系统初期显著影响了发酵产氢微生物群落的生物活性,甚至导致一部分微生物的死亡,表现为系统产气能力和产氢能力的下降以及反应器内生物量的降低;随着运行时间的延续,发酵产氢微生物可以很快适应已经变化了的环境,其代谢活性和生物量得到恢复和增长,并最终达到稳定状态。

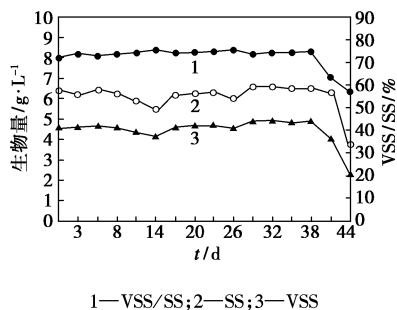


图 3 反应过程中生物量的变化

图 4 反映,系统的 ORP 在 COD 浓度提高后的初期,出现明显浮动,达到最高值 -350 mV 后,逐步降低并稳定在 -385 mV 左右,系统内的生物量也出现类似的波动现象(如图 3)。当进水 COD 质量浓度由 6 000 mg/L 提高到 8 000 mg/L 时,系统的 pH、ALK 分别由提高前的 3.9 和 57 mg/L 左右迅速下降到 3.1 和 30 mg/L 以下,ORP 也从提高前的 -370 mV 左右迅速上升到 -190 mV 以上的水平。环境的剧烈变化,严重抑制了发酵产氢微生物的活性,产气量、产氢量和液相末端发酵产物量也急剧下降(如图 1),直至系统无法继续运行。

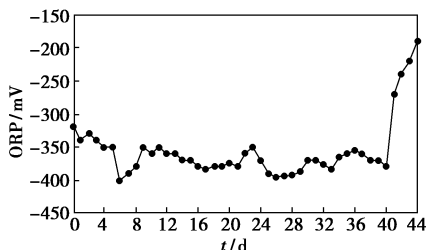


图 4 反应过程中 ORP 的变化

图 5 显示,随着 OLR 的提高,系统产生的液相末端产物总量也随之增加。在第 1 阶段的稳定期,包括乙醇和有机挥发酸在内的液相末端发酵产物总量平均约为 932.6 mg/L,其中乙酸 382.4 mg/L,乙醇

340.2 mg/L,约占总量的 77.47%。第 2 阶段达到稳定的液相末端发酵产物总量平均为 1 468 mg/L,乙醇和乙酸分别为 670.3 mg/L 和 542.6 mg/L,约占总量的 82.4%。第 3 阶段达到稳定后液相末端发酵产物总量平均为 1 582.5 mg/L,乙醇和乙酸分别为 751.4 mg/L 和 587.2 mg/L,约占总量的 84.7%。在前 3 个阶段的运行中,尽管 OLR 和反应系统的 pH、ALK、OLR 等条件均发生了不同程度的变化,但厌氧活性污泥发酵产氢系统始终维持了乙醇型发酵的特性,作为乙醇型目标发酵产物的乙醇和乙酸之和,在液相末端发酵产物总量中的质量分数分别平均为 77.47%、82.4% 和 84.7%。在运行的第 4 个阶段,当 OLR 达到 8 000 mg/L 时,厌氧活性污泥发酵产氢系统的 pH、ALK 急剧下降,液相末端发酵产物总量也由第 3 阶段末期的 1 593 mg/L 左右下降到 1 285 mg/L 以下,其中乙醇产量显著减少,而丙酸产量则明显增加,厌氧活性污泥发酵产氢系统呈现出混合酸发酵的态势。

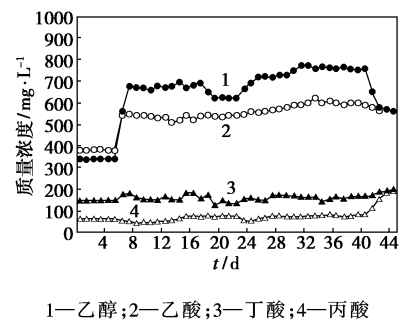


图 5 反应过程中液相末端组分的变化

3 结语

进水 COD 浓度的改变,将会对系统的生物量、生物活性、活性污泥微生物的群落代谢特征以及系统的内环境产生直接影响,这些因素的综合作用共同决定了发酵产氢厌氧活性污泥系统的产氢能力和运行状况。厌氧活性污泥发酵产氢系统对 OLR 提高造成的冲击具有有限的适应能力,进水 COD 质量浓度达到 8 000 mg/L 就会导致反应器运行的失败。在进水 COD 浓度为 6 000 mg/L、HRT 为 6 h 等条件下,发酵产氢系统可获得 4.7 L/d 的最大产氢量。

参考文献

- [1] 刘刚,焦建云.我国资源、环境特征与可持续发展战略[J].宏观经济管理,2006(1):22-25.
- [2] 周凤起.中国经济发展中的能源资源和环境制约[J].国际金融经济,2006(1):35-38.

(下转第 41 页)

1.3 PBS空壳微胶囊的制备

在10 mL三氯甲烷溶液中滴入2% (体积分数) 的乳化剂Span-80, 搅拌均匀后, 加入3 mL的蒸馏水和0.3 g PBS, 搅拌溶解, 制成W/O型初乳。将制成的初乳与50 mL甲醇混合, 形成O/W/O型复合乳液, 随着三氯甲烷不断的被抽提到甲醇中, 使得PBS逐渐的固化而形成微球。制备结束后, 将反应液倒入分液漏斗中静止分层, 取下层沉淀物, 放入冷冻干燥机中, 干燥24 h得到干燥的PBS空壳微胶囊。

1.4 热劣化和土壤降解实验

将PBS空壳微球, 按0%、5%、10%和15%的质量分数添加到PBS中去, 制成薄膜, 将膜剪成尺寸大小均为20 mm × 5 mm待用。在真空箱中调节温度恒定在70℃。将薄膜放入其中, 进行1个月的热劣化, 对热劣化后的薄膜进行力学性能测试。

用堆肥土制作浓度均一的土壤培养液, 将适量的土壤培养液倒入锥形瓶中, 放入薄膜(2组平行样), 进行1个月堆肥降解实验。每5 d取出薄膜一次, 洗净干燥, 称重并记录。

2 结果与讨论

2.1 不同内水相占油相的体积比与粒径大小的关系

内水相占氯仿相的比例对于微球的粒径影响很大, 实验中采用了4种比例, 并对粒径做了分析(见图1), 随着内水相的增多, 粒径整体增大, 粒径分布逐渐变宽, 其中当内水相占氯仿相体积25%时, 粒径分布分散明显, 因此本文中采用体积分数20%作为内水相添加量。分别以相同工艺制备了实心和

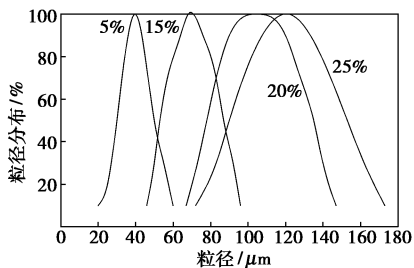
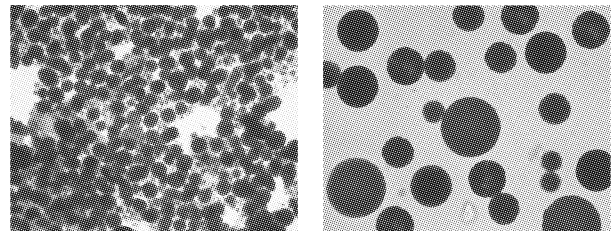


图1 内水相与油相体积比与粒径的关系

空心的PBS微球, 图2为2种不同微球的显微镜照片, 可见空心微球的尺寸要明显大于实心的微球。由于在制备过程中的内水相的分散均匀程度难以精确控制, 因此空心微球的粒径不是很均匀。经测量, 实心PBS微球的粒径在30~50 μm, 空心PBS微球粒径在80~130 μm。



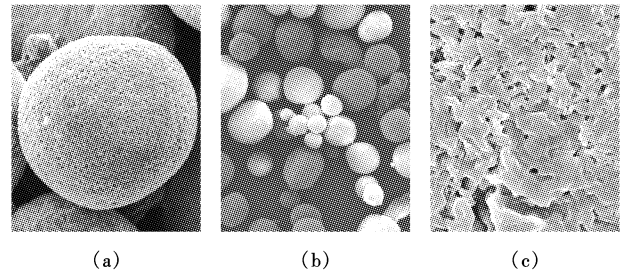
(a) 实心微球

(b) 空心微球

图2 实心微球与空心微球(放大400倍)

2.2 微球表面观测

从图3看出, 微球表面由致密的小孔均匀分布构成, 这些小孔的形成可能由于在冷冻干燥时, 内水相从液态直接升华为气体, 由于微球内压的增大, 气体冲破较为薄弱的壳材表面扩散到外面, 从而形成气孔。



(a)

(b)

(c)

图3 PBS空壳微球扫描电镜

2.3 热劣化力学性能分析

表1列出了不同含量微球的PBS热劣化前后的力学性能。随着微球含量的增加, 弹性模量、屈服强度、断裂强度以及断裂伸长率均有一定程度的下降, 其中微球质量分数15%的下降最多。在70℃环境下热劣化1个月, 纯PBS的力学性能各项指标下降较多, 而微球质量分数5%和10%的薄膜力学性能超过了纯PBS, 含15%质量分数微球的基材力学性能下降明显。如上所述, PBS空壳微球对于PBS

(上接第39页)

- [3] 雷明. 中国资源-能源-经济-环境综合投入产出表及绿色税收核算分析[J]. 东南学术, 2001(4): 64-74.
- [4] 李建政. 有机废水生物发酵产氢技术[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1999.
- [5] 官曼丽, 任南琪, 李永峰, 等. 有机废水生物制氢技术[J]. 哈尔滨

工业大学学报, 2006, 38(11): 1830.

- [6] Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N. Effect of CO₂ removal on hydrogen production by fermentation[J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 559-563.
- [7] Cohen A, Gemert J M, Zoeremyer R J, et al. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater[J]. Proc Biochem, 1984, 19(6): 228-232. ■