

文章编号:1671-6833(2004)04-0064-03

厌氧发酵生物制氢试验研究

任保增, 唐大惠, 李 扬, 胡庆丽, 樊耀亭

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要:在摇瓶试验的基础上, 利用经预处理的牛粪堆肥作天然厌氧微生物菌种来源, 对模拟有机废水的生物制氢研究进行了小规模实验. 结果显示: 在实验条件下, 反应器具有 $140 \text{ mL}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 的持续产氢能力, 平均氢含量 50% 左右, COD 的平均去除率 30% 左右; 蔗糖产氢能力 $174 \text{ mL}/\text{g}$, 效果显著, 为该生物制氢研究在工业发展中的可行性提供了理论依据.

关键词: 生物制氢; 牛粪堆肥; 厌氧发酵; 模拟有机废水

中图分类号: TQ 116.2

文献标识码: A

0 引言

随着经济的发展, 人们对能源的需求日益增加, 因此氢气作为高效、清洁的二次能源受到人们的高度重视. 传统的制氢方法有水电解法、烃类的水蒸气重整制氢法及重油(或渣油)部分氧化重整制氢法, 但这些方法中有的效率低, 有的成本高, 耗能也高. 近年来, 生物制氢由于可以克服传统制氢方法的诸多缺陷而备受人们的关注. 其中利用厌氧微生物的产酸发酵过程进行氢气生产的生物技术, 尤其受到了人们的重视^[1~3]. 为了探讨利用经预处理的牛粪堆肥作为天然厌氧微生物来源, 进行工业化生物制氢的可行性, 作者在摇瓶试验研究的基础上^[4], 进行了小规模模拟有机废水发酵生物制氢放大技术研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

以牛粪堆肥作为天然厌氧微生物菌种来源, 处理蔗糖模拟有机废水. 通过适当补充的 N、P, 使 $w(\text{COD}) : w(\text{N}) : w(\text{P}) = (500 \sim 1\,000) : 5 : 1$, 并添加其他无机微量营养元素.

1.2 主要仪器和分析方法

气量测定: 湿式气体流量计(额定流量 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, 误差 $\pm 1\%$), pH 值用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节. 其他详见文献^[4].

1.3 实验方法

在批式培养反应器中实现生物制氢的基础上, 我们自行设计了 6L 容积的放大反应器, 反应区容积为 5L. 试验首先对牛粪堆肥进行预处理, 实验表明, 经曝气处理过的牛粪堆肥都表现出较好的产氢能力; 接着采用生长细胞培养转化法, 将底物直接加到微生物培养基中, 利用微生物自身繁殖生长的同时对底物进行转化. 采用摇瓶试验研究所得到的最佳工艺条件, 用于放大试验中的制氢反应器进行控制运行.

2 结果与分析

2.1 有机废水负荷对产氢能力的影响

试验研究中, 在控制适宜的温度、pH 值及搅拌器搅拌速率等条件下, 对发酵生物制氢反应器的最适有机负荷范围及最大产氢能力进行了研究. 从有机负荷对产氢速率的影响(图 1)来看, 在较低负荷条件下, 生物制氢反应器的产气速率随容积负荷的增加而迅速增加, 在容积负荷达到 $50 \text{ gCOD}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 后, 产气速率不再随容积负荷的增加而增加反而有所降低, 这是由于容积负荷超过一定值时, 絮凝颗粒内物质的传质速率, 以及传热性能并无明显的提高, 所以造成底物转化不完全. 另外, 有机负荷过高也使产氢菌细胞内总有机酸含量增加, 而导致细菌活性降低.

从图 1 所表示的产氢能力可以看出, 在 $30 \sim$

收稿日期: 2004-08-06; 修订日期: 2004-09-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2003CB214500); 河南省科技攻关项目(0346650006)

作者简介: 任保增(1962-), 男, 河南省新野县人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事绿色化工方面的教学与科研工作.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

50 g/(L·d) 这个低负荷阶段,产氢能力明显提高,其中每克糖产气量由 75.28 mL 提高到 175.14 mL,产氢速率由 55.65 mL/(L·h) 提高到 150.93 mL/(L·h)。同时气相结果分析表明氢含量也略微升高,约在 50 g/(L·d) 达到最大值 54.88%,从整体上看上下起伏不大,基本保持在 50% 这个水平线上。但有机废水负荷大于 50 g/(L·d) 时,产氢能力有所下降,所以由图中可以看出,维持容积负荷在 50±2 g/(L·d) 这个阶段较为适宜。

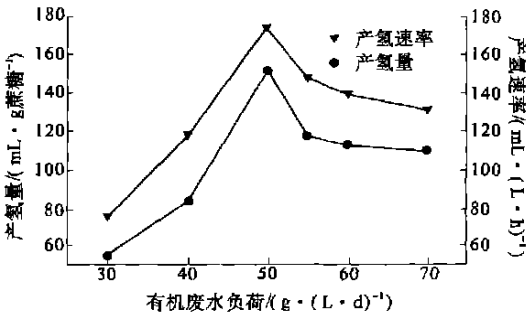


图1 有机废水负荷对产氢能力的影响
Fig.1 Effect of organic loading rate on hydrogen production potential

2.2 不同反应时间氢气含量和对COD 的去除作用

由图2可以看出,氢气含量和COD 的去除率随反应时间的变化而变化,反应器启动比较快,反应开始 12h 开始产氢,但氢含量不高,而且从中不难看出,产氢量有周期性变化的趋势,在每个周期内,产氢量随时间的变化可分为4个阶段:反应延迟、开始产氢、持续产氢和产氢衰减。由于在微生物厌氧发酵产氢过程中,Clostridium 菌属起主要控制作用^[1],该菌属(梭状芽孢杆菌)在经过一段时间的培育后开始萌发、生长,逐渐将有机物降解;反应进行 28h 左右,氢气含量达到最大值,气体中氢气含量达 76.5%,COD 的去除率达 46%;其后,进入持续产氢气阶段,35h 后,随着有机物耗尽,氢气含量逐渐下降,直到反应进行到第 51h,氢气含量降到 47%,此时随着底物的加入,反应进入第二个周期。由于产氢菌对底物浓度的增加,反应环境的改变有一小段适应期,随着时间的增加,氢含量又增加,几乎又回到了与第一周期相似的反应过程,平均氢含量在 50%~55%,最低在 40%左右,平均COD 的去除率 30%。以后就

是周期的重复,只要有底物的不断加入,反应产氢就能持续相当长的时间,而且在反应过程中没有检测到甲烷气体。

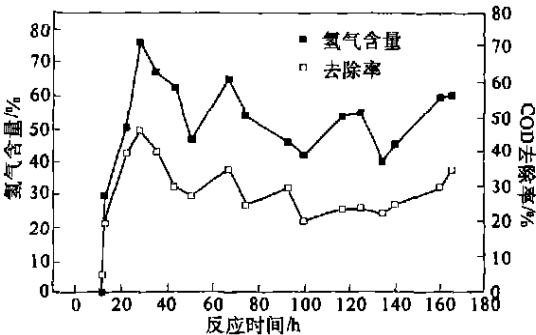


图2 氢气含量、COD 去除率与反应时间的关系
Fig.2 Relationship between the reaction time and the content of hydrogen, the COD removal efficiency

3 结论

(1) 以牛粪堆肥为天然菌种来源,进行模拟废水处理的小型放大实验证明,经过预处理牛粪堆肥里富集产氢菌,经培养主要产氢菌(梭状芽孢杆菌) 有较好的活性,能实现连续产氢。

(2) 生物制氢反应器最佳工程控制参数为:温度 35~37℃,pH 值 4.9~5.1,最适容积负荷 50 g COD/(L·d)。反应器的持续产氢能力为 140 mL/(L·h),最高氢含量达 70%左右。

(3) 制氢反应器具有良好的抗负荷冲击能力和运行稳定性,对蔗糖模拟废水中的COD 去除率可达到 30%以上,蔗糖产氢能力达 174 mL/g。

参考文献:

[1] TANSHO Ishiwa Y. Continuous hydrogen production from molasses by the bacterium Enterobacter aerogenes [J]. Int J Hydrogen Energy, 1994, (19): 807~812.
[2] LAY J J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen [J]. Biotechnol Bioeng, 2000, 68 (3): 269~278.
[3] 李建政,任南琪,林明,等. 有机废水发酵法生物制氢中试研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 252~256.
[4] 樊耀亭,李晨林,侯红卫,等. 天然厌氧微生物氢发酵生产生物氢气的研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22 (4): 370~374.

Study on the Experiment of Biohydrogen Production
by Anaerobic Fermentation

REN Bao -zeng , TANG Da -hui , LI Yang , HU Qing -li , FAN Yao -ting

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : Based on shaken culture ,the scale up experiment of biohydrogen production by anaerobic fermentation is studied .In the study ,the simulated organic wastewater containing sucrose is treated with natural anaerobic microorganism bacterium from cow dung compost by pretreatment .Under the experimental conditions ,the results show that the scale up reactor has a hydrogen yield of 140 mL /(L ·h) continuously the hydrogen average concentration in the biogas reaches 50% the COD removal efficiency reaches 30% in the simulated wastewater and the maximum hydrogen productivity is 174 mL /gsucrose .The study provides the theoretic information for the feasibility of the biohydrogen production in industry .

Key words biological hydrogen production ;cow dung compost ;anaerobic fermentation ;simulated organic wastewater

我校 27 项科研成果获省科技进步奖

2004 年度河南省科学技术进步奖评审日前揭晓.我校共有 27 项科技成果获奖,其中一等奖 1 项,二等奖 20 项,三等奖 6 项,获奖总数在河南省高校系统遥遥领先.

我校本年度获得的河南省科技进步奖成果涉及城建、机械、电子、材料、化工、医疗卫生等多个专业和学科.获得一等奖的是环水学院王复明教授主持完成的“路基路面材料特性反演与落锤式弯沉仪及探地雷达应用技术”,该成果是国家杰出青年基金资助项目,该项目在研究开发过程中,与十多个省、市、自治区的公路管理、质量监督及科研单位建立了合作关系,形成了网络化的技术推广体系,并首次将系统识别理论应用于路面雷达数据分析领域,为路面层厚度的反演探索了一条新的途径,对加快提高我国路基路面检测与评价技术水平起到了重要的推动作用.