

# pH 对发酵系统的产甲烷活性抑制及产氢强化

李建政<sup>1,2</sup>, 苏晓煜<sup>2</sup>, 昌盛<sup>2</sup>, 张立国<sup>2</sup>, 于泽<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

**摘要:** 为抑制厌氧发酵系统的产甲烷活性, 强化其发酵产氢性能, 采用逐级降低 pH 的调控方法, 探讨连续流搅拌槽式反应器 (CSTR) 从具有显著甲烷发酵特征的厌氧发酵系统向发酵产氢系统转变的运行特征. 在进水 COD 7 000 mg/L、水力停留时间 (HRT) 8 h 条件下, 发酵体系在 pH 由 6.5 ~ 7.2 降低到 6.0 ~ 6.5 时, 虽然发酵气中的甲烷体积分数逐渐减少乃至消失, 但氢气体积分数一直在 3% 以下; 当 pH 下降到 4.0 ~ 5.0 时, 系统中的产酸发酵作用得到了进一步强化, 挥发性发酵产物总量平均为 2 052 mg/L, 呈现为典型的乙醇型发酵, 发酵气产量平均为 26 L/d, 其氢气体积分数稳定在 45% 左右, 活性污泥的比产氢率达 1.67 L/(g · d).

**关键词:** 有机废水; 甲烷发酵; 发酵产氢; pH 调控; 连续流搅拌槽式反应器

**中图分类号:** X703      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2012)04-0063-04

## Enhancement of the fermentative hydrogen production in a continuous-flow stirred tank reactor by decreasing pH to inhibit methanogenesis

LI Jian-zheng<sup>1,2</sup>, SU Xiao-yu<sup>2</sup>, CHANG Sheng<sup>2</sup>, ZHANG Li-guo<sup>2</sup>, YU Ze<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

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

**Abstract:** To develop a feasible method for inhibiting methanogenesis while enhancing fermentative hydrogen production in anaerobic organic wastewater fermentation process, a continuous-flow stirred tank reactor (CSTR) a methane production feature was introduced and used as the base-line condition. The CSTR was operated at  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$  with an influent COD 7 000 mg/L and a hydraulic retention time (HRT) 8 h throughout the performance test. When the pH in the CSTR decreased from 6.5 – 7.2 to 6.0 – 6.5, the methane yield decreased remarkably and could not be inspected in the biogas at last, while the percentage of hydrogen in biogas kept at a low level less than 3%. When the CSTR operated with a lower pH 4.0 – 5.0, the acidogenesis was further enhanced with a total organic intermediate of 2 052 mg/L, dominated by ethanol and acetic acid, indicating a typical ethanol-type fermentation established in the CSTR. During the ethanol-type fermentation process, a biogas yield of 26 L/d was obtained with a hydrogen percentage about 45%. The specific hydrogen producing rate of the anaerobic activated sludge reached at 1.67 L/(g · d) averagely.

**Key words:** organic wastewater; methanogenesis; fermentative hydrogen production; pH adjustment; continuous-flow stirred tank reactor (CSTR)

有机废水发酵生物制氢系统是混合微生物系统(厌氧活性污泥系统)<sup>[1-3]</sup>, 产甲烷菌的存在及其耗氢作用对于其产氢效能的发挥非常不利<sup>[4-5]</sup>. 产甲烷菌具有代时长、对环境变化敏感等特征, 其适宜的 pH 为 6.4 ~ 7.2<sup>[4]</sup>, 因此, 可通过控制反应系统的污泥龄 (SRT)、pH 等方式, 抑制乃至淘汰其中的产甲烷菌, 以保障发酵系统的产氢效能. 现有的研究报道大都采用控制系统启动条件的方法, 通过污泥预处理以及污泥驯化达到淘汰接种污泥中产甲烷菌的目的<sup>[6-8]</sup>. 关于如何

收稿日期: 2011-05-12.

基金项目: 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(2009RFXXS004).

作者简介: 李建政(1965—), 男, 教授, 博士生导师.

通讯作者: 李建政, ljz6677@163.com.

应对发酵产氢系统运行过程中出现的产甲烷现象,以及如何通过调控实现甲烷发酵系统向产氢发酵系统的转变还少见报道. 本文以连续流搅拌槽式反应器(CSTR)的启动运行为基础,在建立具有显著甲烷发酵特征系统的基础上,通过调节系统 pH 的方法,探讨了具有显著甲烷发酵特征的有机废水厌氧发酵系统向发酵产氢系统转变的可行性及其运行特性,以期发酵制氢系统运行的工程控制提供指导.

## 1 实 验

### 1.1 实验装置

连续流实验装置及流程如图 1 所示,其中主体反应器采用的是改进的 CSTR<sup>[9]</sup>,由有机玻璃制成,有效容积为 15 L,沉淀区为 7.5 L,采用将电热丝缠绕在反应器外壁上的方式加热,并通过温控仪将反应系统的温度控制在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

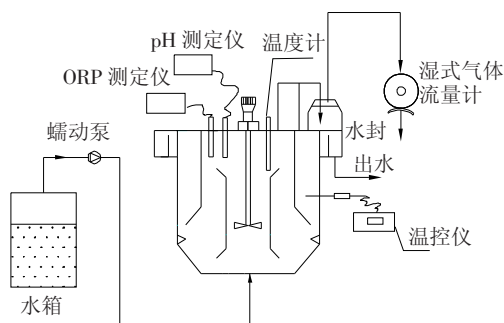


图 1 实验装置及工艺流程

### 1.2 实验废水

实验废水采用甜菜制糖厂的废糖蜜加水稀释而成,配水时投加少量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,使废水  $\rho(\text{COD}) : \rho(\text{N}) : \rho(\text{P}) = 200 \sim 500 : 5 : 1$  左右.

### 1.3 反应器的运行与控制

在本研究开始前,所采用的 CSTR 已经启动运行了近 90 d,并在 HRT 8 h、进水 COD 质量浓度 7 000 mg/L、pH 7、 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$  等条件下达到稳定运行,产气量在 19 L/d 左右,其甲烷体积分数为 35%. 采用调节进水碱度的方法(通过投加  $\text{NaHCO}_3$  控制)调控 CSTR 系统内的 pH. 根据进水碱度控制水平的不同,CSTR 的控制运行依次分为 4 个阶段,其进水碱度(以  $\text{CaCO}_3$  计)分别为 2 800 ~ 3 200, 900 ~ 1 400, 600 ~ 800 和 200 ~ 350 mg/L,对应的 pH 分别为 6.5 ~ 7.2、6.0 ~ 6.5、5.0 ~ 6.0 和 4.0 ~ 5.0. 每一次运行条件的改变均在上一阶段达到运行稳定后进行. 其中,进水 COD、HRT、温度等均保持不变.

### 1.4 分析项目和方法

pH、碱度、COD、SS 和 VSS 等常规监测项目

采用国家标准方法测定<sup>[10]</sup>,产气量由湿式气体流量计计量. 包括乙酸、丙酸、丁酸、乳酸和戊酸在内的挥发性有机酸(VFAs)以及乙醇的检测分析采用 SP-6890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)测定. 发酵气体的组分采用 SP-6801T 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)分析<sup>[11]</sup>.

## 2 结果与分析

### 2.1 pH 和碱度

通过进水碱度的控制实现 CSTR 反应系统 pH 的改变是本研究的基本调控策略,调控运行期间的进出水 pH 及相应碱度变化如图 2 所示. 在调控运行的第 1 阶段(前 16 d),CSTR 进水碱度控制为 2 800 ~ 3 200 mg/L,反应体系的 pH 稳定在 7 左右,碱度稳定在 3 600 ~ 3 900 mg/L,系统的甲烷发酵特征得到进一步巩固和稳定<sup>[4]</sup>. 在第 2 运行阶段(第 17 ~ 第 24 天),进水碱度减小为 900 ~ 1 400 mg/L,将反应系统的 pH 控制在 6.0 ~ 6.5,系统达到稳定状态时,出水碱度为 1 150 mg/L 左右. 从第 25 天开始 CSTR 的运行进入第 3 阶段(第 25 ~ 第 34 天),进水碱度降低为 600 ~ 800 mg/L,系统的 pH 被调整为 5.5 左右,达到稳定状态后,反应器出水碱度保持在 700 ~ 900 mg/L. 第 35 天以后为反应器运行的第 4 阶段(第 35 ~ 第 50 天),在停止投加  $\text{NaHCO}_3$  的情况下,进水仍有 200 ~ 350 mg/L 的碱度,反应器运行稳定后,出水 pH 和碱度分别维持在 4.0 ~ 5.0 和 250 ~ 500 mg/L.

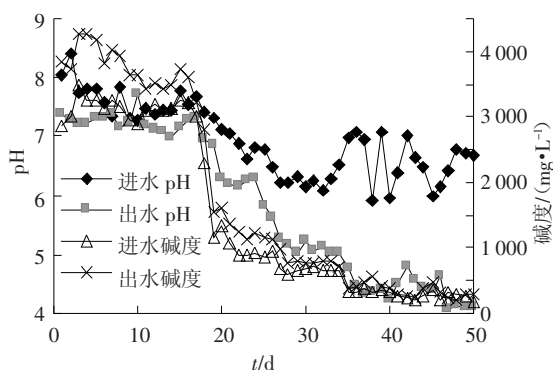


图 2 进出水 pH 和碱度的变化

### 2.2 产气量和气体组分

图 3 为 CSTR 在 pH 调控运行期间表现出的产气量和气体组分变化. 在 pH 控制为 7 左右的第 1 运行阶段,CSTR 保持稳定运行,其产气率和甲烷体积分数分别平均为 19 L/d 和 31%,而氢气体积分数不足 3%. 当 pH 降低到 6.0 ~ 6.5 运行时(第 2 运行阶段),系统的产气速率及甲烷体积分数受到显著影响,迅速下降至 5 L/d 和 10% 左右,

但氢气体积分数变化甚微. 分析认为, pH 下降后, 反应体系内的产甲烷作用受到了一定程度的抑制, 导致发酵气产量和甲烷体积分数的降低; 而氢气体积分数并不显著增加的事实则表明产酸发酵菌群的活性并未伴随产甲烷活性的降低而增强. 当系统的 pH 继续降低到 5.0~6.0 的范围时(第3运行阶段), 其产气速率表现出上升趋势, 发酵气中的甲烷很快降低到了不能检出的程度(第27天后), 氢气体积分数则稍有增加, 表明系统内的产酸发酵菌活性有所增强. 在 pH 为 4.0~5.0 的第4运行阶段(第35天后), CSTR 的产气速率和氢气体积分数均表现出了迅速增加趋势, 在第40天产气速率达到峰值 28.8 L/d, 之后稳定在 26 L/d 左右, 氢气体积分数也稳定在 42%~47% 这一水平.

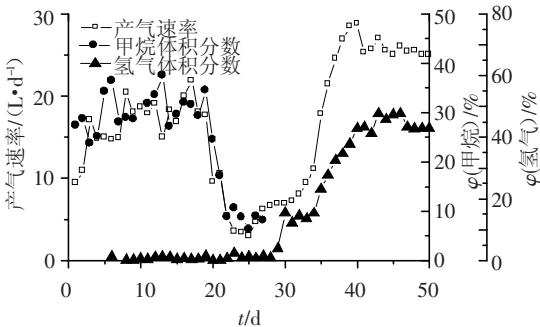


图3 产气速率和气体组分的变化

2.3 液相发酵产物

在甲烷发酵系统中, 大分子有机物首先在产酸发酵菌群的代谢作用下水解并进一步产生 VFAs 和乙醇等小分子有机物, 这些挥发性代谢产物只有经产氢产乙酸菌群的作用, 转化为乙酸和  $H_2/CO_2$  之后才能被产甲烷菌群利用并产生甲烷<sup>[12]</sup>. 而乙醇、丙酸和丁酸等的产乙酸反应受控于系统的氢分压 ( $p_{H_2}$ ), 只有  $p_{H_2}$  较低时反应才能顺利进行, 随着  $p_{H_2}$  升高, 丙酸、丁酸和乙醇的产乙酸代谢将依次受到抑制<sup>[13]</sup>. 产氢产乙酸反应需要的低  $p_{H_2}$  条件, 是通过系统中存在的产甲烷菌、同型产乙酸菌以及硫酸盐还原菌等耗氢菌群的代谢作用得以维系, 尤其是产甲烷菌群的优势代谢作用<sup>[13]</sup>.

在 CSTR 调控运行之初(图4), 尽管甲烷发酵特征显著(图3), 出水中残留的挥发性产物总量仍达 2 105 mg/L 左右, 其中丙酸和乙酸分别占到总量的 31% 和 57%. 较多丙酸的残留, 说明系统中产氢产乙酸菌群的功能不足. 当 CSTR 在 pH 6.5~7.2 下开始第1阶段的调控运行后, 系统中的产氢产乙酸作用得到了逐步加强, 表现为丙酸质量浓度在3d后呈现持续下降趋势, 而乙酸质量浓度则递增多明显(图4). 在该阶段, 产甲烷菌群的功能虽然也得到了一定程度的加强, 甲烷产量有所上升(图

3), 但大量乙酸的残余(图4)则指示着产甲烷菌群的功能不足. 当系统的 pH 下调到 6.0~6.5 后, 产甲烷菌群的活性受到了显著抑制, 发酵气的产量及其甲烷体积分数同步大幅下降, 而氢气体积分数开始呈现增加趋势(图3); 在该阶段, 液相发酵产物迅速下降, 其组成也发生了显著改变, 其中, 乙酸和丙酸产量迅速下降, 乳酸几乎消失, 而乙醇质量浓度大幅增加, 说明 pH 下降导致了产酸发酵菌群的结构及功能变化. 在第3运行阶段(pH 5.0~6.0), 产酸发酵菌群的活性得到恢复, 挥发性发酵产物总量迅速增加. 当系统达到稳定运行状态时, 液相发酵产物仍以乙酸(652 mg/L)为主, 占发酵产物总量的 36%, 其他各组分分布相当, 呈现明显的混合酸发酵特性. 当系统的 pH 进一步调整为 4.0~5.0 后, 液相发酵产物中的乙醇质量浓度迅速上升并于第40天稳定在 1 257 mg/L 左右, 而丙酸质量浓度迅速下降至 46 mg/L. 系统中乙酸、丁酸质量浓度基本不变, 戊酸消失. 以上结果表明, 随着 pH 的逐级递减, CSTR 系统内的微生物菌群结构发生了演替, 表现为液相发酵产物比例分布的变化.

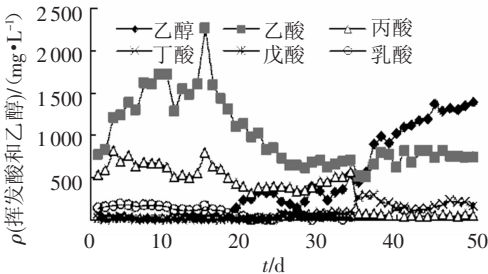


图4 液相发酵产物的变化

值得注意的是, 任南琪等<sup>[14]</sup>的研究表明, 当 pH 为 6.0~6.5, CSTR 发酵系统呈现丁酸型发酵, 具有较好的产氢特性. 在相同的 pH 条件下, 本研究却未能观测到丁酸型发酵的发生, 发酵气中氢气体积分数也不足 3%. 另外, 在 pH 为 5.0~6.0 的运行状态下, 虽然系统呈现的是混合酸发酵特征, 但液相产物以乙酸为主, 而氢气产率却仍然保持在很低的水平(图3). 这一结果与文献[14]存在较大差异. 分析认为, 这种差异可能与接种污泥的初始状态有关. 在文献[14]的研究中, 反应器启动运行之初, 产酸发酵菌群即为系统中的优势微生物, 而本文的 CSTR, 在 pH 调控运行之初则表现为甲烷发酵特性, 微生物系统的组成和结构更加复杂. 当 pH 降低到 5.0~6.0 时, 尽管系统的产甲烷耗氢作用受到了抑制, 但诸如同型产乙酸菌等其他耗氢菌种的存在, 仍会造成氢气产量的损失.

2.4 污泥的活性

对于厌氧生物处理系统而言, 有机废水的

COD 主要是通过产甲烷作用得以去除<sup>[12]</sup>. 由表 1 可以看出,在 CSTR 系统的调控运行过程中,随着碱度和 pH 的逐步下降(图 2),其 COD 去除率也由第 1 阶段的 20% 左右逐步下降到 4% 左右,这主要与系统的产甲烷活性被逐步抑制有关. 随着系统碱度和 pH 的逐步下降(图 2),活性污泥微生物的群体代谢特征也随之发生变化(图 3、4). 其中,一些微生物不能适应变化了的环境而丧失活性并随水流失,导致系统内的生物量逐渐递减(表 1). 在 CSTR 调控运行的第 1 阶段,反应器保持了显著的甲烷发酵特征,在稳定期(第 10~第 16 天)的生物量(以 VSS 计)为 9.30 g/L,活性污泥的产甲

烷活性平均为 0.61 L/(g·d),而产氢活性很低,仅为 0.017 L/(g·d)左右. 在第 2 阶段,当系统的 pH 被调整到 6.0~6.5 后,活性污泥受到了非常显著的影响,生物量、产甲烷活性以及产氢活性分别大幅降到 7.16 g/L、0.05 L/(g·d)和 0.006 L/(g·d). 当系统的 pH 降到 5.0~6.0 后(第 3 运行阶段),生物量进一步降低为 6.43 g/L,产甲烷活性得到完全抑制,产氢活性则提升到 0.17 L/(g·d). 在运行的第 4 阶段(pH 4.0~5.0),产酸发酵菌群得到充分富集,生物量增加到 6.84 g/L,其比产氢速率达 1.67 L/(g·d),发酵产氢系统最终得以确立.

表 1 CSTR 在 4 个运行阶段稳定期的生物量及污泥活性

| 运行阶段<br>(稳定期)  | pH  | 生物量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | COD 去除率/<br>% | 产气   |                       |                      | 比产甲烷速率/<br>(L·g <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) | 比产氢速率/<br>(L·g <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) |
|----------------|-----|------------------------------|---------------|------|-----------------------|----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                |     |                              |               | 总量/L | φ(CH <sub>4</sub> )/% | φ(H <sub>2</sub> )/% |                                                  |                                                 |
| 1(第 10~第 16 天) | 7.1 | 9.30                         | 20±3          | 4±1  | 32±3                  | 0.5±0.2              | 0.61±0.07                                        | 0.017±0.007                                     |
| 2(第 20~第 24 天) | 6.4 | 7.16                         | 12±2          | 5±1  | 10±2                  | 1±0.5                | 0.05±0.01                                        | 0.006±0.001                                     |
| 3(第 31~第 34 天) | 5.2 | 6.43                         | 6±1           | 9±1  | 0                     | 14±1                 | 0                                                | 0.17±0.03                                       |
| 4(第 40~第 50 天) | 4.4 | 6.84                         | 4±1           | 26±1 | 0                     | 44±2                 | 0                                                | 1.67±0.12                                       |

3 结 论

- 1) 具有甲烷发酵特征的 CSTR 有机废水厌氧生物处理系统,通过逐级降低系统 pH 的调控方法,可逐步抑制产甲烷活性并建立发酵产氢为特征的产酸发酵体系. 在 pH 4.0~5.0 下,产甲烷活性被完全抑制,发酵气中氢气体积分数平均为 45%,活性污泥的比产氢活性达 1.67 L/(g·d).
- 2) pH 的逐步降低抑制了产甲烷菌群的活性,产酸发酵菌群的代谢特征也随之发生了改变. 当 pH 下降到 4.0~4.5 后,发酵产物中乙醇和乙酸质量分数之和约为 89%,呈现为典型的乙醇型发酵.
- 3) 产甲烷作用是厌氧生物处理系统 COD 去除率的主要贡献者,随着 pH 的逐步降低和产甲烷菌群活性的抑制,CSTR 系统的 COD 去除率大幅下降,在 pH 4.0~5.0 条件下形成稳定的乙醇型发酵后,仅为 4% 左右.

参考文献:

[1] WILLIAM P B, DAVID C S. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review [J]. Wat Res, 1999,33(7):1559-1578.

[2] 任南琪,王爱杰,马放. 产酸发酵微生物生理生态学 [M]. 北京:科学出版社,2005:135-154.

[3] DAVILA-VAZQUEZ G, COTA-NAVARRO C B, ROSALES-COLUNGA L M, et al. Continuous biohydrogen production using cheese whey: improving the hydrogen production rate [J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 4296-4304.

[4] 钱泽澎,闵航. 沼气发酵微生物学 [M]. 浙江:浙江科

学技术出版社,1986:146.

[5] 任南琪,李永峰,李建政,等. 中国发酵法生物制氢技术研究进展 [J]. 化工学报,2004, 55: 7-13.

[6] WU Xiao, YAO Wanying, ZHU Jun. Effect of pH on continuous biohydrogen production from liquid swine manure with glucose supplement using an anaerobic sequencing batch reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2010(35):6592-6599.

[7] 李建政,张妮,李楠,等. HRT 对发酵产氢厌氧活性污泥系统的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(11):1840-1843.

[8] ZHANG Zhenpeng, SHOW K Y, TAY J H, et al. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community [J]. Process Biochemistry, 2006,41: 2118-2123.

[9] 李建政,叶菁菁,王卫娜,等. 制糖废水 CSTR 甲烷发酵系统的污泥驯化与运行特性 [J]. 科技导报,2008(26):55-60.

[10] 国家环保局编. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:254-256.

[11] 李建政,王卫娜,马超,等. 丁酸甲烷发酵优势菌群的选育及其丁酸降解特性 [J]. 科技导报,2008, 26(11):49-52.

[12] ALFONS J M S, CAROLINE M P. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea [J]. Nature Reviews Microbiology, 2009,7:568-577.

[13] INANC B, MASTER S, IDE S. Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effects of H<sub>2</sub> and pH [J]. Wat Sci Tech, 2006,34:317-325.

[14] 宋佳秀,任南琪,安东,等. 产酸相发酵类型的制氢转化规律及比较 [J]. 净水技术,2006, 25(6):55-59.

(编辑 刘 彤)