

# 强化活性污泥处理废水工艺及其稳定性

QIANGHUAHUOXINGWUNICHULIJIFISHUIGONGYIJIQIWENDINGXING

高等学校“十二五”规划教材



市政与环境工程系列研究生教材

韩 伟 李永峰 王占清 著  
岳莉然 主审

 哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十二五”规划教材  
市政与环境工程系列研究生教材

# 强化活性污泥处理废水 工艺及其稳定性

韩 伟 李永峰 王占清 著  
岳莉然 主审

哈尔滨工业大学出版社

## 内容简介

厌氧发酵生物制氢技术一方面可以减少有机废弃物(废水)对环境的危害,另一方面还可以利用有机废弃物(废水)产生清洁能源(氢气)而更具发展前景。本书研究了“活性污泥-生物膜”处理废水复合生物制氢工艺、生物制氢系统的负荷冲击与活性污泥强化恢复作用、生物制氢系统的稳定性等3方面内容。

本书可供环境科学与工程、市政工程的硕士生、博士生及科研人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

强化活性污泥处理废水工艺及其稳定性/韩伟,李永峰,  
王占清著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2016.1  
ISBN 978-7-5603-5713-3

I. ①强… II. ①韩… ②李… ③王… III. ①活性污泥  
处理-生物膜(污水处理)-研究 IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第274576号

策划编辑 贾学斌  
责任编辑 郭然  
出版发行 哈尔滨工业大学出版社  
社址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006  
传真 0451-86414749  
网址 <http://hitpress.hit.edu.cn>  
印刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂  
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 10.5 字数 252千字  
版次 2016年1月第1版 2016年1月第1次印刷  
书号 ISBN 978-7-5603-5713-3  
定价 35.00元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

由于传统化石能源的过度使用产生了一系列的环境污染问题,因此人们迫切寻求可以实现友好环境的可替代能源。氢能具有清洁、高效、可再生和不产生有害副产物等优点,已经引起了世界范围内的广泛关注。厌氧发酵生物制氢技术一方面可以减少有机废弃物(废水)对环境的危害,另一方面还可以利用有机废弃物(废水)产生清洁能源(氢气)而更具发展前景。连续流悬浮生长系统和连续流附着生长系统是目前最为常用的厌氧发酵生物制氢系统,本书在研究了这两种制氢系统的建立与运行后,提出一种新型的连续流混合固定化污泥反应器发酵制氢,以为厌氧发酵生物制氢技术的产业化应用提供基础的技术和理论依据。

本书主要内容如下:上编为“活性污泥-生物膜”处理废水复合生物制氢工艺,含“活性污泥-生物膜”工艺绪论,试验装置与方法,连续流悬浮生长系统制氢工艺的建立与运行,连续流附着生长系统制氢工艺的建立与运行,连续流混合固定化污泥反应器发酵制氢等5章;中编为生物制氢系统的负荷冲击与活性污泥强化恢复作用,含生物制氢系统绪论,试验装置与方法,连续流生物制氢系统的负荷冲击,强化污泥对生物制氢系统负荷冲击的恢复作用,间歇培养中的负荷冲击等5章;下编为生物制氢系统的稳定性,含生物制氢系统的稳定性绪论,试验装置与方法,红糖废水乙醇型发酵启动、运行及蛋白废水冲击过程,UASB生物制氢系统运行与大豆蛋白废水冲击过程,混合底物在CSTR和UASB中制氢效果对比等5章。本书上、中两编由韩伟撰写,下编由李永峰、王占清撰写,全书由岳莉然主审。

谨以此书献给李兆孟先生(1929.7.11—1982.5.2)。

厌氧生物制氢是任南琪院士发展起来的理论和技术,作者作为他的学生们在其指导下,多年来一直持续研究这一课题。本书融入了作者多年的研究成果,但水平所限,疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者  
2016年1月

# 目 录

## 上编 “活性污泥 - 生物膜”处理废水复合生物制氢工艺

第 1 章 “活性污泥 - 生物膜”工艺绪论 .....	3
1.1 概论 .....	3
1.2 生物制氢技术 .....	4
1.3 厌氧发酵生物制氢的产氢机理 .....	6
1.4 厌氧细菌的发酵法生物制氢系统和工艺 .....	8
1.5 厌氧发酵生物制氢技术的发展现状 .....	14
1.6 厌氧发酵生物制氢产氢微生物的生长方式 .....	19
1.7 本课题的研究目的、意义与内容 .....	20
第 2 章 试验装置与方法 .....	22
2.1 试验装置 .....	22
2.2 试验方法 .....	24
2.3 试验分析项目及方法 .....	25
第 3 章 连续流悬浮生长系统制氢工艺的建立与运行 .....	27
3.1 厌氧发酵制氢关键直接可控影响因素 .....	27
3.2 连续流悬浮生长制氢工艺的建立 .....	30
3.3 厌氧发酵制取氢气和乙醇 .....	34
3.4 本章小结 .....	36
第 4 章 连续流附着生长系统制氢工艺的建立与运行 .....	37
4.1 连续流附着生长系统制氢工艺的建立 .....	37
4.2 固定化污泥厌氧发酵生物制氢和生物制乙醇 .....	41
4.3 本章小结 .....	44

第5章 连续流混合固定化污泥反应器发酵制氢 .....	45
5.1 CMISR 反应器乙醇型发酵微生物菌群的驯化 .....	45
5.2 不同 OLR 对 CMISR 反应器产氢效能的影响 .....	48
5.3 CMISR 反应器厌氧发酵制取氢气和乙醇 .....	53
5.4 本章小结 .....	55
上编结论 .....	56
参考文献 .....	58

## 中编 生物制氢系统的负荷冲击与活性污泥强化恢复作用

第6章 生物制氢系统绪论 .....	73
6.1 研究背景 .....	73
6.2 生物制氢技术的应用前景 .....	74
6.3 生物制氢技术的主要研究方向 .....	75
6.4 发酵法生物制氢系统的工艺 .....	79
6.5 厌氧发酵生物制氢的产氢机理 .....	79
6.6 不同底物发酵研究现状 .....	80
第7章 试验装置与方法 .....	83
7.1 试验装置 .....	83
7.2 种泥 .....	84
7.3 试验废水 .....	84
7.4 分析检测的方法 .....	85
第8章 连续流生物制氢系统的负荷冲击 .....	89
8.1 CSTR 生物制氢反应器的运行特性 .....	89
8.2 CSTR 生物制氢反应器的负荷冲击 .....	93
第9章 强化污泥对生物制氢系统负荷冲击的恢复作用 .....	99
9.1 厌氧发酵产氢污泥的强化 .....	99
9.2 强化污泥对产气量及产氢量的影响 .....	101
9.3 强化污泥对液相末端发酵产物的影响 .....	103
9.4 强化污泥对化学需氧量(COD)去除率的影响 .....	104

9.5	强化污泥对 pH 和 ORP 的影响 .....	104
9.6	强化污泥对微生物生态变异性的影响 .....	106
9.7	本章小结 .....	106
<b>第 10 章</b>	<b>间歇培养中的负荷冲击 .....</b>	<b>108</b>
10.1	产氢菌来源 .....	108
10.2	培养液组成 .....	108
10.3	微生物生长的分析 .....	109
10.4	底物种类对厌氧发酵的影响 .....	109
10.5	底物质量浓度对厌氧发酵的影响 .....	114
<b>中编结论</b>	<b>.....</b>	<b>118</b>
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>119</b>

## 下编 生物制氢系统的稳定性

<b>第 11 章</b>	<b>生物制氢系统的稳定性绪论 .....</b>	<b>127</b>
11.1	课题背景 .....	127
11.2	厌氧发酵生物制氢的理论与实际意义 .....	127
11.3	生物制氢国内外研究进展 .....	129
11.4	红糖废水 .....	131
11.5	大豆蛋白废水常见处理工艺 .....	131
<b>第 12 章</b>	<b>试验装置与方法 .....</b>	<b>133</b>
12.1	试验装置 .....	133
12.2	接种污泥 .....	134
12.3	试验底物 .....	134
12.4	分析项目与方法 .....	135
<b>第 13 章</b>	<b>红糖废水乙醇型发酵启动、运行及蛋白废水冲击过程 .....</b>	<b>136</b>
13.1	红糖废水 CSTR 生物制氢反应器启动 .....	136
13.2	红糖废水 CSTR 生物制氢反应器运行 .....	138
13.3	红糖底物与大豆蛋白废水冲击过程 .....	143
13.4	本章小结 .....	145

第 14 章 UASB 生物制氢系统运行与大豆蛋白废水冲击过程 .....	147
14.1 UASB 生物制氢反应器概述 .....	147
14.2 厌氧消化过程中的 pH .....	147
14.3 UASB 生物制氢反应器的运行参数与方案 .....	147
14.4 结果分析 .....	148
14.5 本章小结 .....	151
第 15 章 混合底物在 CSTR 和 UASB 中制氢效果对比 .....	152
下编结论 .....	154
参考文献 .....	155
名词索引 .....	159



上 编

“活性污泥 - 生物膜”处理  
废水复合生物制氢工艺



# 第 1 章 “活性污泥 - 生物膜”工艺绪论

## 1.1 概 论

能源与人类持续生存发展、社会经济文化的建设发展和地球生物圈的健康繁荣是密不可分的。目前,人类主要通过开采石油、天然气和煤等一次性化石燃料作为能源供给,这些能源一方面面临资源枯竭问题,另一方面,在利用的过程中还会引起全球气候和自然条件的改变、环境严重污染、生态及其生态系统平衡破坏等问题,而氢气作为没有污染的可持续供给的能源正逐渐被科学家们和社会所认可。

在诸多的新型替代能源中,氢能被认为是最有吸引力的替代能源。氢气作为一种未来的能源具有许多其他初级能源所不具备的优点:①氢元素是地球环境中构造单一和储藏量最大的化学元素;氢能是一类“洁净无瑕”的无任何污染的能源,氢气在燃烧释放热量过程中的反应产物中仅有唯一的成分——水,不产生任何形式的污染物,可达到所谓的“污染零排放”,因此被人们称为“清洁能源”和“绿色能源”。②氢的能量利用率比其他热能要高出许多倍。氢在动力学系统改变过程中所产生的热转换效率比其他初级燃料高 30% ~ 60%。③氢的能量密度值很高,是常规使用的汽油的近 3 倍。④氢气储存方便,氢气能够与一些金属化合物相结合而储存于金属化合物中。⑤氢气容易运输,输送特性便捷,氢的输送热量损耗比输电还要低。所以,氢能被认为是未来的能源供给的重要选项之一。

目前,世界各国的氢气生产主要是通过电解水来完成的,通过消耗电能来完成其工艺目标。而微生物发酵法生产氢气主要是通过微生物的生理生化的代谢过程产生分子氢,发酵底物多种多样诸如有机废水、碳水化合物(秸秆、食品废料)等,底物供给具有可持续特性,因此该技术已成为可再生的工程手段。哈尔滨工业大学市政环境工程学院任南琪院士从 20 世纪 90 年代就开始研究发酵法生物制氢技术,并建立了生物制氢的混合发酵理论和工程技术,产生了重大国际影响。

纯培养生物制氢工艺具有工艺操作简单、底物利用率高等优点而一直受到人们的关注。利用生物质进行乙醇的发酵转化已经实现了产业化应用,其主要的技术进步就是发现大量的生产乙醇的菌株,最终筛选出能够稳定生产乙醇的酵母菌,实现了乙醇的大规模生产。目前,国外学者已经分离出 50 余株产氢细菌,但是大部分都属于 *Clostridium*, *Enterobacte* 等少数几个菌属,发酵产氢微生物的遗传基础十分狭窄,另外由于所发现的产氢微生物的产氢能力低及菌种的耐逆性差等原因,到目前仍难以进行工业化生产。因此,在开展混合培养生物制氢的同时,从混合培养发酵生物制氢系统中分离培养出环境适应能力强、产氢效能高的新型产氢细菌,进行纯培养生物制氢研究,对拓宽产氢微生物种质资源、提高

生物制氢效能具有重要的意义。

## 1.2 生物制氢技术

氢气由于具有清洁、无污染、可再生、可持续发展的特性而受到人们的青睐。早在 18 世纪,微生物的新陈代谢过程可以产生分子氢的现象就被人们所了解,20 世纪 70 年代能源危机爆发,发酵制氢的工程化利用的潜在可能性受到关注。1966 年,植物学家 Lewis 发现许多微生物(藻类和细菌)在厌氧环境条件下能产生氢气。人们期待氢气取代化石能源,从而避免化石燃料的过度使用而造成的环境污染和全球气候的急剧变化。国际社会为了减少环境污染和生态破坏而签订了著名的《京都议定书》。《京都议定书》规定在 2008—2050 年,条约签订方的二氧化碳排放量要比当时的 1990 年的排放量降低 5.2%。世界各国开始大规模地开展清洁能源研究,而氢气就是首选目标之一。

### 1.2.1 光合法生物制氢技术

自 Gaffron 和 Rubin(1942)发现一种绿藻(*Scenedesmas* sp.)在有光的情况下能够通过所谓的光合作用代谢产生氢气,经过多方研究,更多的资料显示绿藻和光合细菌都可以产生氢气(表 1.1)。

几十年来,光合法生物制氢出现了大量的研究报告,世界各国的政府和科研机构、科学家们付出了不懈的努力,但是光合法生物制氢的产氢效果并不令人满意。光合微生物的产氢能力、光能的转化效率低下,微生物代谢过程的产氢稳定性不高,光源供给而引发的制氢成本增加,所有这些问题都使光合法生物制氢技术的研究陷入进退两难的境地。

表 1.1 蓝细菌、绿藻和光合细菌产氢特性

种类	微生物种属	产氢量/ ( $\text{mmolH}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献序号
蓝细菌	<i>Anabaena cylindrica</i> B-629	0.103	16
	<i>Anabaena variabilis</i> SA1	2.1	17
	<i>Nostoc flageliforme</i>	1.7	8
	<i>Oseillatoria</i> sp. MIAMIBG7	5	19
	<i>Spirulina platensis</i>	0.4	20
	<i>Calotrix membtanacea</i> B-379	0.108	21
绿藻	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> 137C	2.0	12
	<i>Scenedesmus obliquus</i> D <sub>3</sub>	0.3	11

续表 1.1

种类	微生物种属	产氢量/ ( $\text{mmolH}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献序号
光合细菌	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> RV	3.3	22
	<i>Rhodopseudomonas capsulata</i> B10	2.4	23
	<i>Rhodospirillum molischianum</i>	6.2	24
	<i>Rhodopseudomonas palustris</i>	1.9	25
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	0.89	26

### 1.2.2 发酵法生物制氢技术

光合生物制氢技术的两难境地并没有阻止科学家们对生物制氢技术的探索。发酵细菌的产氢特性成为人们在产氢技术研发方面新的选择。部分发酵细菌能够通过发酵作用,在分解底物的过程中逐步产生分子氢。而这样的微生物类群有很多,如丁酸性梭状芽孢杆菌(*Clostridium butyricum*)、巴氏梭菌(*Clostridium pasteurianum*)等,涉及多个微生物种群(表 1.2)。

科学工作者们不断分离出很多产氢发酵细菌期望获得高产氢工程用菌。2002年, Kumar 等分离到的一株阴沟肠杆菌(*Enterobacter cloacae*)的产氢量最高可以达到  $29.63 \text{ mmol H}_2/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。

发酵法生物制氢比光合生物制氢具有无可比拟的优点:①产氢稳定。发酵法生物制氢可以利用有机化合物类的多种底物和废弃物的分解代谢制取氢气,无需光源,不分昼夜地连续制氢,从而保证持续稳定地生产氢气。②发酵细菌的产氢量大。发酵产氢菌中的产氢量高于光合产氢细菌,大多数光合产氢细菌的产氢量都在  $5 \text{ mmolH}_2/(\text{g} \cdot \text{h})$  以下,而发酵细菌如产气肠杆菌 *Enterobacter aerogenes* E. 82005 产氢量为  $17 \text{ mmolH}_2/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。③制氢成本低。发酵产氢细菌所分解的底物是植物光合作用的产物,就其本质而言是对太阳能的二次使用,也可以利用生产过程的废弃下脚料和废水作为发酵的原材料,实现废物的无害化处理和资源化再利用,从而降低发酵法制取氢气的生产成本。

表 1.2 发酵产氢微生物类群

细菌名称	细菌种属	细菌编号	参考文献序号
产气肠杆菌	<i>Enterobacter aerogenes</i>	E. 82005	25, 26
产气肠杆菌	<i>Enterobacter aerogenes</i>	HO-39	28, 29
产气肠杆菌	<i>Enterobacter aerogenes</i>	HU-101	40
产气肠杆菌	<i>Enterobacter aerogenes</i>	NCIMB 10102	41
拜氏梭菌	<i>Clostridium beijerinckii</i>	AM21B	42
丁酸梭菌	<i>Clostridium butyricum</i>	IFO3847	43
丁酸梭菌	<i>Clostridium butyricum</i>	NCTC 7423	43

续表 1.2

细菌名称	细菌种属	细菌编号	参考文献序号
丁酸梭菌	<i>Clostridium butyricum</i>	IAM19001	44
巴氏梭菌	<i>Clostridium pasteurianum</i>	—	45
艰难梭菌	<i>Clostridium difficile</i>	13	46
生孢梭菌	<i>Clostridium sporogenes</i>	2	45, 46
梭菌属	<i>Clostridium</i> sp.	NO. 2	47, 48
丙酮丁醇梭菌	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	ATCC824	43
热纤维梭菌	<i>Clostridium thermocellum</i>	651	40
阴沟肠杆菌	<i>Enterobacter cloacae</i>	IIT - BT 08	41
大肠杆菌	<i>Escherichia coli</i>	—	40
柠檬酸杆菌属	<i>Citrobacter</i> sp.	Y19	45
中间柠檬酸杆菌	<i>Citrobacter intermedius</i>	—	47
地衣芽孢杆菌	<i>Bacillus licheniformis</i>	11	49

### 1.3 厌氧发酵生物制氢的产氢机理

截至目前,已经发现四五十个属的微生物在自身新陈代谢过程中具有释放分子氢的特点,大部分为化能自养型微生物,其中一些产氢量和效率很大,这些微生物新陈代谢过程所产生的分子氢的累积,就是构成所谓氢能源来源的氢气。产氢代谢机理有3种:EMP(糖酵解)生物化学途径中的丙酮酸脱羧产氢, $\text{NADH}/\text{NAD}^+$ (辅酶I)的氧化与还原平衡调控产氢以及产氢产乙酸菌的产氢。

#### 1.3.1 EMP 生物化学途径中的丙酮酸脱羧产氢机理

厌氧发酵细菌处于进化的早期阶段,细菌的细胞体内缺乏上下衔接呼吸链电子传递体系完整的系统,新陈代谢过程中脱氢反应所产生的“多余过剩”电子,须经特定的途径得到“接收和释放”,底物的氧化与还原过程由此获得平衡,以氧化还原过程为主的代谢过程才能持续进行。这些剩余电子脱出的氢除了被中间代谢产物接纳,还可以直接产生分子氢,是产氢细菌为解决“过剩”电子所采取适应性的反应所必需的一种调节方法。

之所以能够产生分子氢,是因为这些微生物含有氢化酶。目前,科学家们对蓝细菌和藻类的氢化酶研究已获得了大量资料,但是对发酵产氢细菌的氢化酶研究不多,有人报道了杆菌中氢化酶的分子结构、催化活性位点及产氢代谢机理。细菌氢化酶的产氢作用需要铁氧还蛋白的调节和控制,一般含有8Fe铁氧还蛋白(巴氏梭状芽孢杆菌),其调节活性中心为 $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S}-\text{Cys})_4$ 型,经碳水化合物的分解代谢——EMP生物化学途径分解葡萄糖形

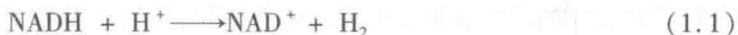
成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、乙酸、乙醇等产物。

发酵产氢细菌的直接产氢位点均发生于丙酮酸脱羧反应中。①梭状芽孢杆菌型:首先,丙酮酸在丙酮酸脱氢酶的催化作用下脱羧,羧乙基与酶的 TPP 相结合,形成“硫胺素焦磷酸-酶”的复合物;其次,生成乙酰 CoA,经过脱氢过程将电子转移给氢化酶的铁氧还蛋白分子,使铁氧还蛋白分子变为还原型;最后,还原的铁氧还蛋白在铁氧还蛋白氢化酶催化下,再次被氢化,因此而产生氢分子。②肠道杆菌型:丙酮酸脱羧后形成甲酸,然后甲酸的一部分或全部被代谢成为  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。

由此可见,通过糖酵解的代谢途径产氢过程,梭状芽孢杆菌型和肠道杆菌都是如此,后来进一步发现这种途径普遍存在,尽管具体产氢方式有所不同,共同的特征是产氢均与丙酮酸脱羧过程相偶联。

### 1.3.2 NADH/NAD<sup>+</sup>的氧化与还原平衡调控产氢机理

微生物发酵产氢的代谢系统内,底物碳水化合物经 EMP 途径产生的还原型辅酶 I ( $\text{NADH}/\text{H}^+$ ),通过与丙酸、丁酸、乙醇或乳酸等代谢产物相氧化反应偶联,氧化型辅酶 I ( $\text{NAD}^+$ )因此而得到再生,代谢过程中  $\text{NADH}/\text{NAD}^+$  的平衡关系得到确立,这一过程发生在厌氧细菌的代谢过程之中。这也是有机废水厌氧生物处理中产生丙酸型发酵、丁酸型发酵及乙醇发酵型的标志之一。细胞内的  $\text{NAD}^+$  与  $\text{NADH}$  的数量和比例是一定的,当  $\text{NADH}$  的氧化过程相对于  $\text{NADH}$  的形成过程较慢时,必然会产生  $\text{NADH}$  的剩余。为保证细胞代谢过程的不中断,在氢质子不能通过其他途径得以消化时,发酵细菌可以通过释放分子形式的  $\text{H}_2$  的方式将过量的  $\text{NADH}$  氧化,这也造就了目标产物——氢气的产生,反应方程式为



活性污泥产氢系统中,存在大量的微生物,这里谈及的是处于顶级群落的微生物。与大多数微生物类群相似,厌氧产氢细菌最适 pH 也在 7 左右。然而,发酵过程有机挥发酸的大量产生,使生境中的 pH 迅速降低甚至低于 3.8,这会对发酵细菌的生长产生抑制,发酵细菌也将被迫中断酸性产物的生成代谢。分子氢的产生和释放,末端发酵产物中还原性产物乙醇等和其他醇类物质的增加,也能加剧这种酸化过程的弱化,但这并不意味着乙醇等物质的形成争夺了氢分子形成过程的氢质子资源,反而会保持产氢过程的顺利进行,因为乙醇等物质的形成更加保证了产氢微生物在酸化生境中的存活机会。

### 1.3.3 产氢产乙酸菌的产氢机理

产氢产乙酸菌 ( $\text{H}_2$ -producing acetogens) 能将厌氧产酸发酵阶段所产生的底物如丙酸、丁酸、戊酸、乳酸和乙醇等作为它的进一步发酵底物,经过一系列反应转化为乙酸,同时也能够释放分子氢。这给了人们再次利用发酵非氢物质进一步生产氢气的机会。目前为止,这方面的研究缺乏大量的研究报道和资料。

## 1.4 厌氧细菌的发酵法生物制氢系统和工艺

### 1.4.1 发酵法生物制氢工艺

厌氧细菌分解富含碳水化合物的底物或废弃物通过厌氧代谢可以产生氢气。在厌氧发酵过程中产生的气体除了含有  $H_2$  外,主要还含有  $CO_2$  以及少量的  $H_2S$  和  $CO$  等气体。任南琪院士等分离培养并且成功地发现了发酵产氢细菌 R3 等菌株。这些发现不但增加了生物制氢的工程微生物的种质资源,发酵类型称之为乙醇型发酵,而且证明了这种乙醇型发酵微生物的种质基础。这些细菌易于用诸如葡萄糖及其同聚物诸如淀粉、半纤维素和纤维素等碳水化合物作为产氢基质。发酵产氢途径及其通量控制决定了  $H_2$  的产量,当乙酸作为末端发酵产物的代谢途径时,在理论上,1 mol 葡萄糖可以产生 4 mol 的  $H_2$ ,反应方程式为



当丁酸作为末端发酵产物的代谢途径时,在理论上,1 mol 葡萄糖可以产生 4 mol 的  $H_2$ ,反应方程式为



专家们的结论是:当以乙酸为主要末端发酵产物时,氢气产量较高;在活性污泥的混合培养条件下,以乙酸和丁酸为主要末端发酵产物时的体系,氢气产量较高;而当以丙酸和还原形式的乙醇和乳酸为主要末端发酵产物时,氢气产量较低。任南琪院士等的研究表明,当主要末端发酵产物为乙醇时,氢气产量却较高,这给传统理论和方法带来了挑战。

从表 1.3 中可以观察到采取不同方式的生物制氢方法,产氢效率和产氢能力的差异是很大的。光合生物制氢系统(光合成生物制氢工艺和光降解生物制氢工艺)  $H_2$  分子合成低于  $1 \text{ mmolH}_2/(\text{L} \cdot \text{h})$ ,发酵生物制氢系统的产氢效率和能力也是差异很大,有些方法产氢速率极高。在光和发酵耦合生物制氢工艺中,Tsygankov 等报道了利用 *Rhodobacter spheroids* GL1 细胞固定化之后的氢气产率达到  $3.6 \sim 3.8 \text{ mLH}_2/(\text{mL} \cdot \text{h})$ ,令人眼前一亮。

表 1.3 不同生物制氢系统的产氢速率

生物制氢系统	氢合成速率	氢合成速率(换算)/ ( $\text{mmolH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献序号
光合成生物制氢系统	$4.67 \text{ mmolH}_2/(\text{L} \cdot 80 \text{ h})$	0.07	52
光分解生物制氢系统	$12.6 \text{ mmolH}_2/(\mu\text{g protein} \cdot \text{h})$	0.355	53
光合-发酵生物制氢系统	$4.0 \text{ mLH}_2/(\text{mL} \cdot \text{h})$	0.16	54,55
水气交换反应生物制氢系统	$0.8 \text{ mmolH}_2/(\text{g CDW} \cdot \text{min})$	96	56
离体氢酶生物制氢系统	$11.6 \text{ molH}_2/\text{mol 葡萄糖}$	—	6



续表 1.3

生物制氢系统	氢合成速率	氢合成速率(换算)/ ( $\text{mmolH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	参考文献序号
Mesophilic, 纯菌	21.0 $\text{mmolH}_2/(\text{L} \cdot \text{h})$	21	57
Extreme thermophilic, 纯菌	8.4 $\text{mmolH}_2/(\text{L} \cdot \text{h})$	8.4	51, 52
活性污泥法	36 $\text{mLH}_2/(\text{g cell} \cdot \text{h})$	—	12
	5.4 $\text{mol/kgCOD}$	—	58

应该说,光合制氢系统的产氢能力在某种程度上是难以满足现实能源需求的,然而光合制氢系统同样具有研究的意义和价值。比方说,利用绿藻光合制氢可以消耗水中有机底物制取氢气,其太阳能转化率相比其他植物和树木高出8倍,然而遗憾的是需要补充光能,提供的氧气也无益于制氢过程;蓝细菌光降解生物制氢系统可以在水中制造氢气,机理是通过固氮酶来完成氢气的释放,与此同时固定大气中的分子 $\text{N}_2$ ,缺点主要是固氮酶容易被转移走且需要太阳光,另外产生的气体中除了 $\text{H}_2$ 外,还混有体积分数约为30%的 $\text{O}_2$ 和少量的 $\text{CO}_2$ ,而 $\text{CO}_2$ 与 $\text{O}_2$ 抑制固氮酶的固氮及产氢。

厌氧发酵生物制氢可以利用不同的有机底物(如蔗糖、淀粉、木质素、纤维素等),除了可以制取氢气外,同时还伴随着产生乙酸、丁酸、乳酸等有价值的副产品。然而厌氧发酵生物制氢技术也有一定的缺点需要进一步完善,例如,发酵液的排放可能污染环境, $\text{CO}_2$ 存在于气体中,但是可以通过对排放的发酵液进一步甲烷化处理或光合法生物制氢,进一步利用液相有机酸末端发酵产物生产氢气。因此,从以上分析和表1.3可以看出,发酵法生物制氢工艺具有不可替代的优势。

### 1.4.2 混合培养发酵法生物制氢工艺

混合培养发酵法生物制氢工艺的基本操作是:首先,驯化和接种活性污泥,通过微生物“厌氧产氢-产酸发酵”过程获得目标产物——氢气,产氢系统就是传统的作为污水的“两相厌氧生物处理工艺”的“产酸相”;其次,接种活性污泥至反应器后,再次驯化培养和调控,反应底物是高浓度有机废水,加入反应器中一些氮和磷,使发酵制氢反应器逐渐形成最佳发酵类型——乙醇型发酵状态,从而实现氢气的连续稳定生产。目前主要开发和利用反应器的是任南琪院士等改良的完全混拌式生物制氢反应器。

#### 1. 工程控制参数

产酸相的发酵液中,乙醇含量的高比例出现是反应器最佳运行状态的生物标志物,这种代谢类型称之为乙醇型发酵。这种发酵类型受工程运行参数的控制,如温度、pH、水力停留时间、碱度等。其中,碱度是主要参数。

(1)温度。当温度在 $35 \sim 37 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,系统内厌氧活性污泥和微生物菌群具有较好的生长与繁殖状况,其有机物转化成乙酸等产物即酸化率及产气率达到最高。但是,温度对发酵末端发酵产物的成分构成影响不大。