

# 玉米废醪厌氧产氢产甲烷比较研究

陈雪梅, 晏娅, 杨乐, 柳静, 杨红, 尹芳\*, 张无敌

(云南师范大学, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 氢气和甲烷作为清洁、有效的可再生能源, 具有很高的回收价值。通过 UASB 反应器利用玉米酒精废醪厌氧消化产氢和产甲烷。在 UASB 产氢的过程中, 平均 COD 去除率为 42.21%, 日产气量为 2560.95 mL, 氢气含量为 34.08%, 比产氢率为  $1.02 \text{ H}_2\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$ ; 在 UASB 产甲烷的过程中, 平均 COD 去除率为 83.86%, 日产气量为 1441.43 mL, 甲烷含量为 68.55%。对比两种消化途径, 结果表明: 比较产氢产甲烷两种途径, 产氢过程更易酸积累, 能源回收率较低; 相对于厌氧消化产氢来说, 低浓度玉米酒精废水更利于产甲烷, 废醪 COD 去除率较高, 能源回收率较高。

**关键词:** 玉米废醪; UASB 反应器; 产氢产甲烷比较

**中图分类号:** S216.4; TS213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)01-0053-06

**DOI:** 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023010053

**Comparative Study on Anaerobic Hydrogen and Methane Production from Corn Waste Mash / CHEN Xuemei, YAN Ya, YANG Le, LIU Jing, YANG Hong, YIN Fang\*, ZHANG Wudi / (Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)**

**Abstract:** Hydrogen, as well as methane, is a kind of clean and effective renewable energy, keeping high recycling value. This paper focuses on producing hydrogen and methane by anaerobic digestion from corn alcohol waste mash by UASB reactor. In the process of hydrogen production, the average COD removal rate was 42.21%, the daily gas production was 2560.95 mL, the hydrogen content was 34.08%, and the specific hydrogen production rate was  $1.02 \text{ H}_2\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$ . In the process of methane production, the average COD removal rate was 83.86%, the daily gas production was 1441.43 mL, and the methane content was 68.55%. Comparing both pathways, the results showed that the hydrogen production process was more acid accumulation and less energy recovery rate than that of methane production, however, methane production process had more COD removal rate and more energy recovery rate than that of hydrogen production. Low concentration corn alcohol wastewater is more conducive to methane production.

**Key words:** corn waste mash; UASB reactor; comparison of hydrogen and methane production

生物制氢是从自然界获取氢气的重要途径之一。厌氧发酵制氢的原料来源广泛, 包括有机废水、农业废弃物、畜禽粪便等<sup>[1]</sup>。到目前为止, 已经有很多学者对厌氧发酵制氢做了大量探究, 并且已经由之前的批量式工艺向高效厌氧反应器转变。据查阅, 现有的厌氧发酵产氢的研究包括: 不同反应器的产氢性能的探究<sup>[2]</sup>, 反应器最佳运行参数的探究<sup>[3-5]</sup>, 不同产氢发酵类型的比较<sup>[6]</sup>, 高效产氢微生物的分离、筛选及驯化<sup>[7]</sup>等。

沼气发酵技术在我国历经了百年的发展, 已在节能环保等领域有了广泛应用, 通过沼气发酵技术

处理有机废弃物, 不仅能回收甲烷这一清洁能源, 还能有效地防止环境污染<sup>[8]</sup>。因此有大量学者都对此展开了研究, 迄今为止, 常见的厌氧反应器包括第一代反应器(如全混合式反应器 CSTR), 第二代反应器(如升流式厌氧污泥床 UASB)和第三代反应器(如膨胀颗粒污泥床 EGSB 和内循环厌氧反应器 IC)等<sup>[9]</sup>。其他新型的厌氧反应器也在逐渐地被发展和利用。和产氢类似, 许多学者也在不断探究反应器的运行参数<sup>[10-12]</sup>。

厌氧发酵产氢速率快, 且在过程中会产生有机酸, 这些有机酸会积累在体系中或排出体系外<sup>[13]</sup>。

**收稿日期:** 2022-05-10 **修回日期:** 2022-08-10

**项目来源:** 大学生科研训练基金项目(KX2020141); 国家级大学生创新创业训练计划(202010681018); 云南省国际科技合作专项(202003AF140001)。

**作者简介:** 陈雪梅(1999-), 女, 云南曲靖人, 主要研究方向为农业建筑环境与能源工程。

**通信作者:** 尹芳, E-mail: yf6709@sina.com

有机酸是厌氧消化产甲烷的重要中间产物<sup>[8,14]</sup>, 可以作为产甲烷菌群的直接碳源被利用, 对提高厌氧体系产甲烷的效率具有明显效果。因此本实验围绕 UASB 反应器利用玉米酒精废醪厌氧消化产氢和产甲烷两个模式展开, 比较它们的有机酸变化情况、产气情况、污泥处理方式和能源转化效率, 可为之后将厌氧消化产氢过程和产甲烷过程分离, 在得到氢气的同时提高产甲烷效率的相关研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

实验原料为玉米酒精废醪<sup>[15]</sup>, 是玉米通过常规乙醇发酵并蒸馏后, 从中试实验室蒸发罐底部冷却后排出的废醪, 放置于 0℃ 的冰箱中储藏备用。

### 1.2 接种污泥

产氢时, 接种污泥为实验室长期驯化并经过高温热处理后的厌氧活性污泥。其理化性质如表 1 所示。

表 1 产氢接种污泥的主要性质

接种物	含水率 %	混合液悬浮物 MLSS (g·L <sup>-1</sup> )	混合液挥发性悬浮物 MLVSS (g·L <sup>-1</sup> )	MLVSS/MLSS %
活性污泥	94.89	50.97	27.55	54.05

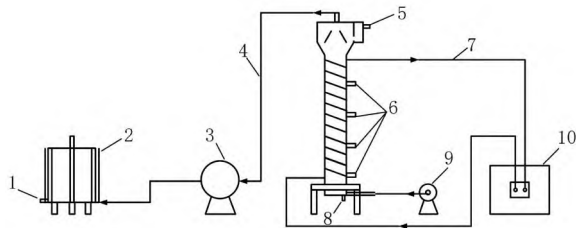
产甲烷时, 接种污泥为实验室长期驯化的厌氧活性污泥。其主要性质如表 2 所示。

表 2 产甲烷接种污泥的主要性质

接种物	含水率 %	混合液悬浮物 MLSS (g·L <sup>-1</sup> )	混合液挥发性悬浮物 MLVSS (g·L <sup>-1</sup> )	MLVSS/MLSS %
活性污泥	91.89	82.14	46.55	56.67

### 1.3 实验装置

实验装置为 UASB 厌氧反应器, 反应器结构示意图如图 1 所示, 高径比为 5:1, 有效容积为 1.65 L。在反应器底部设有进料口和出泥口, 中部平均



1. 取气口; 2. 气柜; 3. 湿式气体流量计; 4. 导气管; 5. 出料口; 6. 取样口; 7. 导气管; 8. 排泥口; 9. 蠕动泵; 10. 恒温水浴

图 1 UASB 反应器结构图

分布 3 个取样口<sup>[14]</sup>。实验时采用聚氯乙烯 (PVC) 软管紧密缠绕于反应器外围, 并在软管内通入由温控仪控制温度的循环水 (温控仪精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ ), 确保反应器内温度恒定、不受外界气温变化干扰。装置还配备蠕动泵、湿式气流计和气柜, 其中各部分之间由导气管连接, 整个实验体系从启动开始持续运行。

### 1.4 实验设计

(1) 整个实验为期 90 天。利用热水循环管道对反应器进行  $(33 \pm 1)^\circ\text{C}$  恒温处理, 开始前先检查实验装置的气密性, 合格后在反应器内加入活性污泥<sup>[17]</sup>。加入量占反应器有效容积的  $1/3$ <sup>[16]</sup>。

(2) 产氢时, 首先通过蠕动泵逐渐加入与自来水稀释后的葡萄糖模拟废水来启动实验, 其中葡萄糖: 自来水 = 5 g: 1 L, COD 浓度为  $2580 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。后连续向反应器中加入低浓度的玉米酒精废水, COD 浓度为  $4370 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 固定水力停留时间 HRT 为 9.9 h; 在反应器稳定运行, 氢气含量达到 30% 的情况下, 提高 COD 的浓度至  $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并改变水力停留时间 HRT 为 7.9 h; 在反应器运行稳定, 氢气含量达到 35% 的情况下, 提高 COD 浓度至  $8450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 固定水力停留时间 HRT 不变。

(3) 产甲烷时, 首先通过蠕动泵逐渐加入稀释的玉米酒精废水来启动实验, 其中酒精废水: 自来水 = 1:25 (质量比)。连续向反应器中加入低浓度的玉米酒精废水, COD 浓度为  $4540 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 固定水力停留时间 HRT 为 3.3 d; 在反应器稳定运行, 甲烷含量达到 50% 的情况下, 提高 COD 的浓度至  $5730 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并改变水力停留时间 HRT 为 2.06 d; 在反应器运行稳定, 甲烷含量达到 65% 的情况下, 提高 COD 浓度至  $7000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 固定水力停留时间 HRT 不变。

### 1.5 测定项目

测定项目见表 3。

表 3 测定项目

测定项目	测定仪器	测定时间
产气量	LML-1 湿式气体流量计	每天
气体含量	GC-7900 型气相色谱仪	每 2 天
化学需氧量 COD	COD-582 在线化学需氧量测定仪	每 3 天
有机酸含量 VFA	GC9790 II 型气相色谱仪	每 3 天

## 2 结果与分析

### 2.1 日产气量和氢气含量变化情况

产氢过程中的日产气量及其氢气含量整理得到图 2, 从图中可以看出: 在实验刚开始时, 日产气量

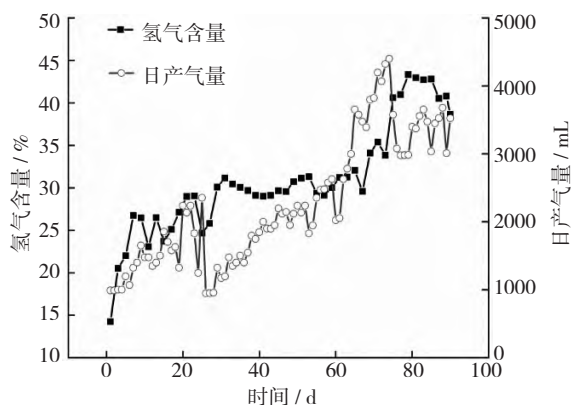


图2 日产气量和氢气含量变化情况

和氢气两者的含量都不高,随着实验的不断推进,两者含量也不断升高。在第20天提高COD浓度时,日产气量和氢气含量都不断增加;在第60天更改COD浓度时,日产气量的波动较大,而氢气含量持续稳定增长。整个实验过程中一共产生氢气49.66 L,平均日产气量为2560.95 mL,平均氢气含量为34.08%。

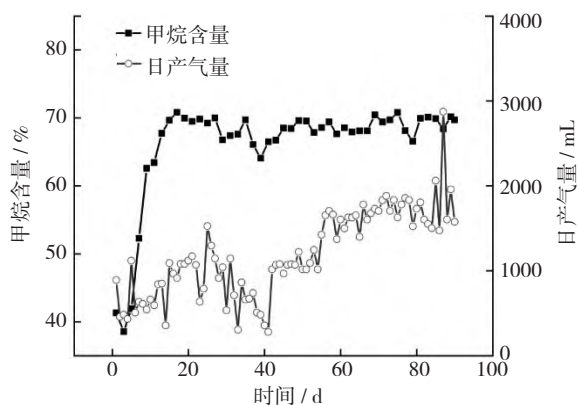


图3 日产气量和甲烷含量变化情况

## 2.2 日产气量、甲烷含量变化情况

产甲烷过程中的日产气量及其甲烷含量整理得到图3,从图中可以看出:实验启动时甲烷含量不高,第6天时急剧增长至62%,且有持续稳定增长的趋势,之后一直稳定在65%~70%。在第20天更改COD浓度时,两者产生微小的下降趋势;在第60天更改COD浓度时,甲烷含量略微下降后上升趋势于稳定。整个实验过程中一共产生甲烷41.98 L,平均日产气量为1441.43 mL,平均甲烷含量为68.55%。

## 2.3 COD去除率变化情况

产氢过程的COD去除率变化情况如图4所示:实验启动初期,进水COD浓度为2513 mg·L<sup>-1</sup>,逐步

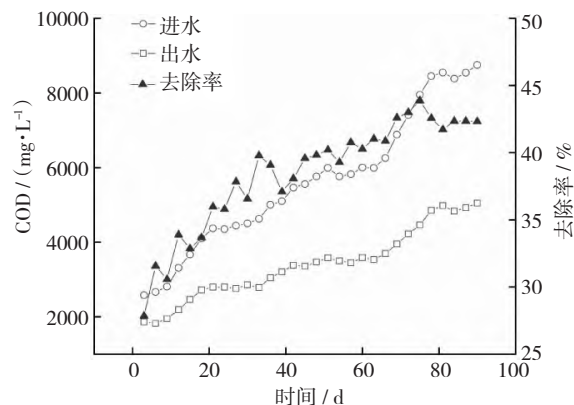


图4 产氢过程COD去除率变化

提高COD浓度,以2000 mg·L<sup>-1</sup>为一个梯度,提升到8450 mg·L<sup>-1</sup>左右,COD去除率也在持续上升,最后稳定在43%左右,平均COD去除率为42.21%。

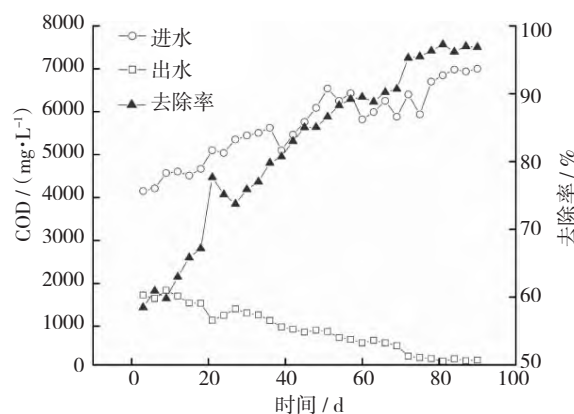


图5 产甲烷过程COD去除率变化

产甲烷过程的COD去除率变化情况如图5所示:实验启动初期,进水COD已达到4500 mg·L<sup>-1</sup>以上,保持较小幅度内的波动。同时能明显观察到出水COD从最初的1500 mg·L<sup>-1</sup>左右逐渐降低到1000 mg·L<sup>-1</sup>以内,去除率得到较大程度的提升。说明污泥微生物正逐渐适应发酵环境。提高进水的COD浓度。持续观察发现,反应器出水的COD浓度仍然能保持稳定,没有显示出较大的变化。且随着时间的推移,COD去除率依然在持续上升,最终稳定在95%左右,平均COD去除率为83.86%。

## 2.4 有机酸含量变化情况

产氢过程中的有机酸含量变化情况整理得到图6:实验启动初期,有机酸主要以乙酸、丙酸、丁酸为主,从厌氧发酵制氢的发酵途径上看,在此阶段属于混合型发酵<sup>[1]</sup>;在发酵中后期,丁酸逐渐占据主要地位,乙酸次之,丙酸则明显变少,属于丁酸型发酵<sup>[1]</sup>。从第31天开始总有机酸的含量与日俱增,是

因为反应器的有机酸不能快速地排出,造成了有机酸积累的现象;从第60天开始,总有机酸的含量开始下降,是因为反应器中的有机酸转化为了能量,提供给产氢菌群。

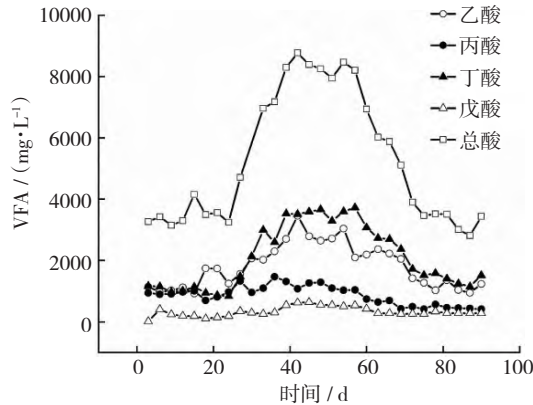


图6 产氢过程有机酸含量变化

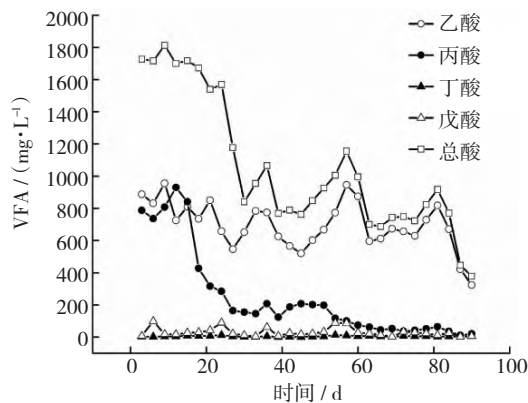


图7 产甲烷过程有机酸含量变化

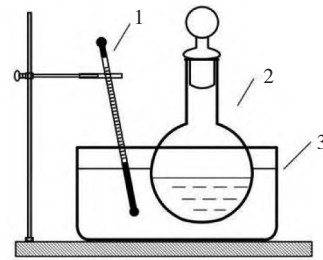
产甲烷过程中的有机酸含量变化情况整理得到图7,从图中可以看出:第0~20天总有机酸含量最高,以乙酸和丙酸为主,这是因为反应器中的有机物被降解为酸性物质,而反应器的微生物生长不完全,不能高效地利用这些酸性物质;第20天之后丙酸的含量开始下降并趋于稳定,乙酸虽有波动,但依旧占据主要地位。在中温沼气发酵时,挥发性酸的浓度超过 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对厌氧发酵有抑制作用<sup>[8]</sup>。由此可以看出在整个实验的过程中并未出现酸抑制的现象。

### 3 产氢产甲烷比较分析

#### 3.1 接种污泥的处理方式分析

对于产氢而言,甲烷菌是产氢过程中主要的耗氢菌<sup>[19]</sup>。张露思<sup>[21]</sup>等学者经研究发现:预处理过的接种污泥更有利于产氢菌的富集。故启动时对污

泥进行预处理。将污泥置于如图8所示的仪器中,在 $90^{\circ}\text{C}$ 下加热38分钟,沉降一个半小时,取出上层清液,将剩余污泥通过蠕动泵打入反应器内。



1. 热敏探头; 2. 圆底烧瓶(热处理污泥容器); 3. 集热式恒温加热磁力搅拌器

图8 集热式恒温加热磁力搅拌器

对于产甲烷而言,整个体系中存在着多种微生物,其中以产甲烷菌和非产甲烷菌为主,二者彼此依存。非产甲烷菌为产甲烷菌的生长和甲烷的产生提供了物质基础,为产甲烷菌创造了适宜的氧化还原条件即厌氧环境<sup>[8]</sup>。故启动时,直接取实验室长期驯化的活性污泥作为接种物,不需要预处理。

#### 3.2 启动时的进料物分析

对于产氢而言,底物浓度即葡萄糖浓度是影响产氢量和产氢速率的主要因素之一。葡萄糖浓度低,产氢总量也较低,葡萄糖浓度高,则产氢总量较高<sup>[29]</sup>。而本实验使用的玉米酒精废醪中含有的还原糖含量较少( $410\sim 540\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),因此为了产氢菌初期的生长代谢和实验的顺利进行。开始时采用葡萄糖模拟废水。同时添加 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,三者的比例为 $\text{COD}:\text{N}:\text{P}=200\sim 500:5:1$ <sup>[31]</sup>。

对于产甲烷而言,玉米酒精废醪中含有丰富的有机物,本实验使用的玉米酒精废醪中的COD达到( $47000\sim 68000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。通过厌氧消化可以将大部分的COD转化为甲烷,故实验启动时采用低浓度玉米酒精废水,以提供微生物初期生长所需的营养物质。

#### 3.3 有机酸含量分析

对于产氢而言,整个体系内含有大量有机酸,远远大于产甲烷时的有机酸含量,总有机酸的含量接近产甲烷时的1.5~4倍。一般而言,较高的产氢量伴随着丁酸,乙酸的积累。而丙酸、乳酸以及还原性产物的积累会导致较低的产氢<sup>[20]</sup>。黄振兴<sup>[13]</sup>学者对有机酸胁迫污泥后的产氢效果进行了探究,结果表明一定浓度的有机酸胁迫能够促进污泥的产氢效果,其中丁酸和乙酸的效果最好。

对于产甲烷而言,产氢产乙酸是必不可少要经历的阶段,体系内的大量酸性物质会被微生物利用转化为甲烷<sup>[14]</sup>,所以有机酸的含量远远小于产氢时。

### 3.4 能源回收效率分析

根据公式(1)<sup>[30]</sup>,计算 UASB 反应器产氢、产甲烷的能源回收效率:

$$E = \frac{Q_H \times V_H + Q_M \times V_M}{W \times COD \times Q_{COD}} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $Q_H$ 、 $Q_M$ 、 $Q_{COD}$  分别为氢气、甲烷、COD 的热值,具体数值为 12.86 KJ·L<sup>-1</sup>、35.82 KJ·L<sup>-1</sup>、17.16 KJ·g<sup>-1</sup>;  $V_H$ 、 $V_M$  分别为氢气、甲烷的产量, L·d<sup>-1</sup>;  $W$  为系统进水量, L·d<sup>-1</sup>。

计算得到本实验中 UASB 产氢的能源回收效率为 6.40%; UASB 产甲烷的能源回收效率为 63.71%。比较而言,UASB 产甲烷的能源回收效率远远大于 UASB 产氢的能源回收效率,大约是产氢的 10 倍左右。

综合上述比较分析,整理得到表 3。

表 3 UASB 产氢产甲烷对比

消化途径	接种污泥	启动原料	有机酸含量	能源回收效率/%
UASB 产氢	高温热处理	葡萄糖 模拟废水	积累	6.40
UASB 产甲烷	无需特殊 处理	低浓度玉米 酒精废醪	未显著积累	63.71

## 4 结论

(1)利用 UASB 反应器进行产氢时,第 0~20 天,反应处于启动期,氢气含量不稳定;第 20~60 天,随着反应进行出现酸积累,氢气含量也渐渐趋于平稳;第 60~90 天,随着反应处理效率提升,有机酸含量下降,氢气含量也稳中有升。

(2)利用 UASB 反应器进行产甲烷时,第 0~20 天,反应处于启动期,总有机酸含量较高,甲烷含量较低;第 20~90 天,随着反应进行,总有机酸含量的下降,甲烷含量增加,并逐渐趋于平稳。

(3)但是在此过程中,如果可以同时回收氢气和甲烷,将会大大提升能源回收效率,有效缓和能源危机,可以进一步考查构建两相 USAB 厌氧消化产氢产甲烷的可行性,找出更高效的厌氧消化途径。

### 参考文献:

[1] 任南琪,李建政. 发酵法生物制氢原理与技术[M].

北京:科学出版社,2017.

- [2] 杨红艳. 基于不同厌氧消化工艺的葡萄糖产氢的分析研究[D]. 昆明:云南师范大学,2018.
- [3] 杨红艳,刘士清,尹芳,等. 基于葡萄糖配水的 UASB 产氢实验研究[J]. 云南师范大学学报:自然科学版,2018,38(3):20-23.
- [4] 韩伟,陈红,王占青,等. 进水 COD 浓度变化对连续流搅拌槽式发酵制氢系统的影响[J]. 太阳能学报,2012,33(12):2038-2043.
- [5] 李宁,王兵,高苗,等. 连续流生物制氢反应器中有机负荷对产氢的影响[J]. 太阳能学报,2014,35(8):1541-1545.
- [6] 秦智,任南琪,李建政,等. 乙醇型发酵和混合酸发酵产氢能力的比较[C]. 中国太阳能学会学术年会论文集:A集. 上海:上海交通大学出版社,2003:704-708.
- [7] 邴薇. 高温产氢微生物的分离筛选与鉴定[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [8] 李建昌,张无敌,徐锐. 沼气技术理论与工程[M]. 北京:清华大学出版社,2016.
- [9] 刘健峰,王强,田光亮,等. 以水葫芦汁液为基质的内循环厌氧反应器高负荷启动试验及效率分析[J]. 中国沼气,2016,34(06):46-50.
- [10] 庞震鹏,李永平,朱教宁,等. 进料负荷对牛粪玉米秸秆混合厌氧发酵效果的影响[J]. 山西农业科学,2021,49(11):1324-1330.
- [11] 魏丹丹,王昌梅,刘健峰,等. 不同配比混合蔬菜废弃物产气特性的实验研究[J]. 云南化工,2022,49(2):15-19.
- [12] 李睿帆,陈玉保,王菊华,等. 白菜渣汁混合高温厌氧发酵产沼气及微生物群落结构研究[J]. 安徽农业大学学报,2021,48(5):822-828.
- [13] 黄振兴,严群,阮文权,等. 有机酸胁迫下厌氧污泥产氢效果[J]. 微生物学通报,2010(4):529-533.
- [14] 张无敌,刘伟伟,尹芳. 农村沼气工程技术[M]. 北京:化学工业出版社,2016.
- [15] 王建政,朱玉霞,夏伟民. 3 种酒精发酵工业废液厌氧消化特性研究[J]. 中国沼气,2020,38(06):21-29.
- [16] 郑展耀,尹芳,张无敌,等. 不同接种量对木薯酒精废水厌氧发酵产氢的影响[J]. 中国沼气,2019,37(05):21-26.
- [17] Latif M A, Ghufuran R, Wahid Z A, et al. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters[J]. Water Research, 2011, 45(16):4683-4699.
- [18] 郑展耀. 基于 EGSB 反应器的木薯酒精废水产氢产甲烷研究[D]. 昆明:云南师范大学,2020.

- [19] 刘常青,林志龙,朱旭彬,等. 初始 pH 对原污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6685 - 6691.
- [20] 蔡美辰,戚丹丹,刘林林,等. 碱预处理提高剩余污泥厌氧产甲烷性能研究[J]. 中国沼气,2020,38(04):3 - 8.
- [21] 张露思,任南琪,高磊,等. 连续流发酵条件下不同发酵类型产氢细菌的产氢特性分析[J]. 东北师大学报:自然科学版, 2011, 43(3): 106 - 111.
- [22] 郑展耀,杨红,尹芳,等. 不同接种污泥预处理对玉米乙醇废水厌氧发酵产氢的影响[J]. 河南农业大学学报, 2019, 53(6): 941 - 949.
- [23] 孙和临,李建昌,邵琼丽. 不同预处理对茶叶叶厌氧发酵产气的影响[J]. 中国沼气,2018,36(03):53 - 57.
- [24] 田光亮,崔晓龙,杨斌,等. 批量式沼气发酵中细菌类群变化及其与产气之间的相关性[J]. 中国沼气, 2014,32(01):13 - 17 + 22.
- [25] 杨斌,尹芳,柳静,等. 牛粪产氢产甲烷联合发酵产能效率的实验研究[J]. 中国沼气,2014,32(01):53 - 56.
- [26] 左宜,左剑恶,张薇,等. 影响厌氧发酵生物产氢因素的试验研究[J]. 中国沼气,2003(03):8 - 11.
- [27] 张国华,张志红,黄江丽,等. 餐厨垃圾厌氧发酵连续产氢产甲烷的试验研究[J]. 中国沼气,2016,34(04):8 - 12.
- [28] 王淑静,裴同英,王文琴,等. 葡萄糖对厌氧颗粒污泥厌氧发酵产氢特性的影响[J]. 中国给水排水, 2017, 33(13): 108 - 112.
- [29] Hawkes F, Dinsdale R, Hawkes D, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation[J]. International journal of hydrogen Energy, 2002, 27(11 - 12): 1339 - 1347.
- [30] 李润东,张万里,孙洋,等. 污泥热干化技术适应性分析及未来发展趋势[J]. 可再生能源, 2012(5): 95 - 99.