

厌氧污泥发酵制氢工艺试验研究

汤桂兰, 孙振钧*

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094)

摘要: 试验研究了酸处理、碱处理、热处理、超声波预处理厌氧污泥发酵产氢的产氢量, 选择产氢量最高的热预处理后的污泥作为混合微生物系, 以葡萄糖为基质, 研究了温度、pH 值、底物浓度对厌氧污泥发酵产氢量的影响。结果表明, 发酵的温度、pH 值、底物浓度是影响热处理污泥发酵产氢的 3 个重要因素。厌氧污泥发酵产氢的最适 pH 值为 6.0, 最适葡萄糖浓度为 5 g/L, 最适温度为 45℃。

关键词: 厌氧污泥; pH 值; 温度; 底物浓度; 产氢

中图分类号: TK6

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2007)9-0201-04

汤桂兰, 孙振钧. 厌氧污泥发酵制氢工艺试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(9): 201-204.

Tang Guilan, Sun Zhenjun. Technology for biohydrogen production through anaerobic sewage sludge fermentation[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(9): 201-204. (in Chinese with English abstract)

0 引言

氢以其所特有的优越性作为一种可再生的“绿色能源”受到世界各国的广泛关注^[1]。目前, 制取氢气的主要途径有生物法制氢和物理化学法制氢。与物理化学法制氢相比较, 生物制氢具有能耗低、可再生等优势。生物制氢包括微生物厌氧光合制氢和厌氧发酵制氢, 与厌氧光合制氢相比, 厌氧发酵制氢具有可利用有机物范围广、工艺简单、易于操作等优点, 更具有发展潜力^[2]。

较多研究者利用多种纯种厌氧发酵细菌, 如巴氏芽孢梭菌 (*Clostridium Pasteurianum*)、中间柠檬酸细菌 (*Citrobacter intermedius*)、产气肠杆菌 (*Enterobacter aerogenes*) 等进行了生物产氢的研究^[3]; 另外一些研究者利用混合菌群, 如厌氧消化污泥、活性污泥等, 进行了连续厌氧发酵生物产氢的研究^[4]。例如: 卢怡等采用恒温厌氧发酵工艺, 用乳酸调控发酵 pH 值, 进行了牛粪和鸡粪发酵产氢的试验研究。试验结果表明, pH 值为 4.7 和 5.5 时, 牛粪的产氢潜力为 32.33 mL/g 和 41.39 mL/g; 鸡粪的产氢潜力为 33.58 mL/g 和 50.88 mL/g^[5]; 任南琪等以厌氧活性污泥为菌种来源, 以废糖蜜为原料, 采用两相厌氧反应器制备出氢气, 开创了利用非固定化菌种进行生物制氢的新途径^[6]。最近, 樊耀亭等人以牛粪堆肥作为天然混合产氢菌来源, 以蔗糖和淀粉为底物, 通过厌氧发酵制备了氢气^[7]。

为了获得氢气, 必须抑制或杀死污泥中的耗氢微生物(主要为产甲烷菌), 以截断污泥厌氧消化过程中的氢转化过程。目前抑制或杀死耗氢微生物的方法主要有 3 种: ①低 pH 值下运行, ②短水力停留时间下运行, ③采用预处理^[8]。由于污泥中的一些产氢微生物能形成芽孢, 其耐受不利环境条件的能力比普通的微生物更强, 因此可以通过预处理抑制污泥中的耗氢微生物, 达

到筛选产氢微生物的目的^[9]。目前常用的预处理方法主要有热处理、酸处理、碱处理和超声波处理等。迄今为止, 生物制氢技术的整体研究水平仍处于基础和奠基阶段。

本文利用北京留民营沼气发酵罐厌氧污泥经过不同预处理后接种, 以葡萄糖为基质制取氢气, 考察了不同 pH 值、温度及葡萄糖浓度等因素对产氢的影响, 为厌氧处理综合利用氢气的工艺设计提供有关数据。

1 材料和方法

1.1 材料及试验装置

1) 接种污泥

接种污泥来自北京留民营沼气发酵罐, 其 pH 值为 8, VSS (挥发性悬浮颗粒) 为 24.7 g/L。筛选筛除原污泥中纤维状及颗粒状杂质。在取回的厌氧消化污泥放置过夜后, 倒去上面清水, 然后用筛子除去石头、沙子等杂质后, 接种到厌氧生物产氢反应器中, 接种量为 20 g/L。

2) 培养液组成

葡萄糖 5 g, 蛋白胨 10 g, 牛肉膏 10 g, 酵母浸粉 3 g, 可溶性淀粉 1 g, NaCl 5 g, 盐酸半胱氨酸 0.5 g, 乙酸钠 3 g, 水 1000 mL。

3) 试验装置及仪器

采用全自动发酵罐(BIOTECH-2002, 上海保兴生物设备公司)作为试验设备。反应器总容积为 5.0 L。温度、pH 值和搅拌速度分别由发酵罐的自动控制器自动检测和控制, 其中, 温度、pH 值和搅拌速度的控制精度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 ± 0.02 和 $\pm 5\text{ r/min}$ 。

1.2 试验方法

1) 测定方法

气相组分由气相色谱仪(GC-9900, 北京佳分分析仪器技术有限公司)测定, 使用热导检测器(TCD); 气化温度 100°C , 柱温 50°C , 检测器温度 180°C ; 高纯氮气为载气, 流量为 20 mL/min 。通过外标法定量分析气体中各组分的含量。所产生的气体用排水法收集和计量。

2) 预处理厌氧污泥发酵

以留民营厌氧污泥作为天然产氢微生物的菌种来源, 对其进行不同预处理来杀灭或抑制耗氢菌而富集并促进产氢菌群的生长, 其中包括酸处理、碱处理、热处理、超声波处理, 见表 1, 其

收稿日期: 2006-11-09 修订日期: 2007-04-09

基金项目 教育部科学技术研究重点项目(107117)

作者简介: 汤桂兰(1981-), 女, 安徽全椒人, 博士研究生, 从事生物质能的研究。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100094。

Email: tangguilan@163.com

*通讯作者: 孙振钧, 男, 教授, 博士生导师, 从事有机畜牧与农业废弃物的生物处理研究。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100094。Email: sun108@cau.edu.cn

中超声波控制在 100 Hz。向发酵罐加入不同预处理的厌氧污泥 20 g, 然后加入厌氧培养液 1000 mL, 迅速通氮气 10 min 除去氧气使发酵罐保持厌氧状态。发酵罐的温度、pH 值和搅拌速度分别控制在 45℃、6.0 和 250 r/min。每个处理设置 3 个重复, 利用 SPASS 软件进行分析。

表 1 预处理厌氧污泥发酵方法

Table 1 Anaerobic fermentation methods of different pretreated sewages

不同预处理方法	接种物	温度/℃	pH 值	处理时间/h
热处理	厌氧污泥	100	6~8	0.25
碱处理	厌氧污泥	35±1	10	24
酸处理	厌氧污泥	35±1	3	24
超声波处理	厌氧污泥	35±1	6~8	0.25

3) 温度对混合菌系产氢的影响

在 pH 值为 6, 葡萄糖浓度 5 g/mL 条件下, 向发酵罐加入厌氧污泥 20 g, 然后加入厌氧培养液 1000 mL, 迅速通氮气 10 min 除去氧气使发酵罐保持厌氧状态。发酵罐的 pH 值和搅拌速度分别控制在 6.0 和 250 r/min, 通过发酵罐自动控制使温度分别为 35、40、45、50、55℃。每个温度设置 3 个重复, 利用 SPASS 软件进行分析。

4) pH 值对混合菌系产氢的影响

在温度为 45℃, 葡萄糖浓度 5 g/mL 条件下, 通过发酵罐的两个自动的酸碱泵, 分别控制 pH 值为 4.0, 5.5, 6.0, 7.0, 8.0。每个 pH 值设置 3 个重复。其余操作和分析方法同上。

5) 底物浓度对混合菌系产氢的影响

在温度为 45℃, pH 值为 6 条件下, 以葡萄糖为底物, 分别考察不同浓度的底物对产氢的影响。底物浓度分别控制在 3、5、10、15、20 g/L。每个底物浓度设置 3 个重复。其余操作和分析方法同上。

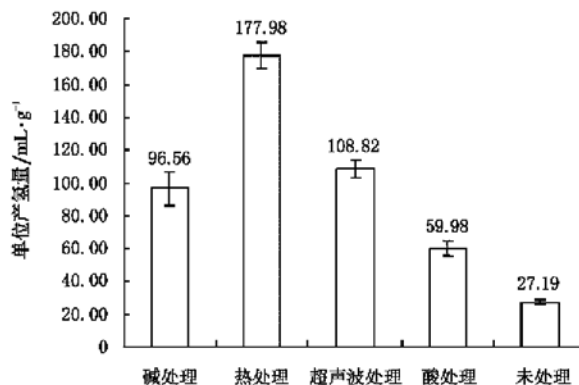
2 结果与分析

2.1 预处理厌氧污泥发酵

厌氧污泥含有大量厌氧和兼性厌氧细菌。厌氧发酵产氢细菌的驯化需要较长的时间, 驯化期的微生物产气中含有大量的甲烷, 通过对污泥分别进行物理和化学方法预处理, 可使厌氧发酵产氢反应快速启动, 抑制厌氧发酵过程中的产甲烷反应。热处理、碱处理、酸处理、超声波处理水解等均能去除耗氢细菌, 可抑制厌氧发酵反应的产甲烷作用, 提高产氢菌活性和生物气体中氢气含量。Lin 等^[10]成功地用热处理污泥发酵水解物产氢, 其产氢率达到 1.7 g/kg(TCOD(总化学需氧量))。不同的预处理条件对混合菌系的组成有较大的影响, 随之对氢气产量也会有不同程度的影响。

由图 1 可以看出, 随着发酵的进行, 经过热处理的厌氧污泥氢气产量达到了 177.98 mL/g, 酸处理的厌氧污泥产氢量达到 59.98 mL/g, 碱处理的厌氧污泥产氢量达到 96.56 mL/g, 超声波处理的厌氧污泥产氢量达到 108.82 mL/g, 未经任何处理的污泥产氢量仅为 27.19 mL/g, 经过预处理的污泥产氢量明显高于未经任何预处理的污泥产氢量。其中经过热处理的厌氧污泥的产氢量最高。本文试验选择经过热处理的污泥作为接种微生物群。

物群。



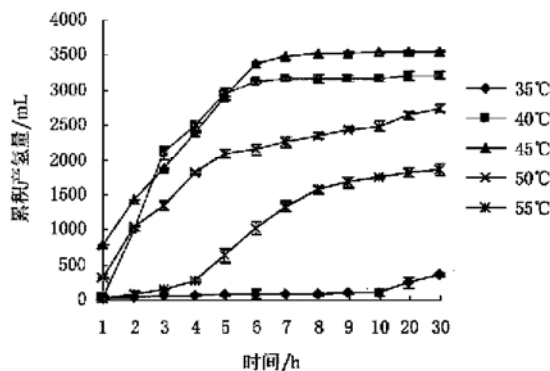
注: 发酵时间: 30 h

图 1 不同预处理污泥对产氢量的比较

Fig. 1 Comparison of hydrogen yield for different pretreated sewages

2.2 不同温度对累积产氢量的影响

温度是影响微生物生长和繁殖的一个重要因素。微生物的生长和繁殖是通过生化反应来进行的, 而生化反应的酶促反应要求在一定的温度范围内才能正常进行, 这就决定了微生物生长也要求一定的温度范围。同时温度还影响细胞质膜的流动性, 温度低, 流动性差, 不利于物质的运输, 影响微生物对营养物质的吸收和代谢产物的分泌。由图 2 可以看出, 温度对厌氧发酵产氢量有显著影响, 35℃时混合产氢菌系产氢量很小, 随着温度的升高混合菌系产氢量增加, 当温度为 45℃时, 反应器中的厌氧微生物菌系具有最高的发酵与繁殖速度, 其产气量达到最大。到达 50℃时, 混合系产氢又受到抑制。由此可得出结论, 45℃为该体系下最佳产氢反应温度。该结果与文献中报道结果有所不同, 例如, 俞汉青利用城市污水处理厂污泥接种到米酒酿造厂的有机废水进行连续流(continuous-flow stirred tank)产氢试验, 当温度为 55℃时产氢率最大^[11]。Morimoto 等在利用堆肥污泥降解葡萄糖产氢, 也发现 55℃时产氢量最大^[12]。而任南琪等在以糖蜜为底物时, 最佳产氢温度为 30℃^[13]。这些差异可能是由于混合微生物菌系微生物的组成和底物的不同造成的。



注: 试验条件为葡萄糖浓度 5 g/mL, pH 6

图 2 温度对累积产氢量的影响

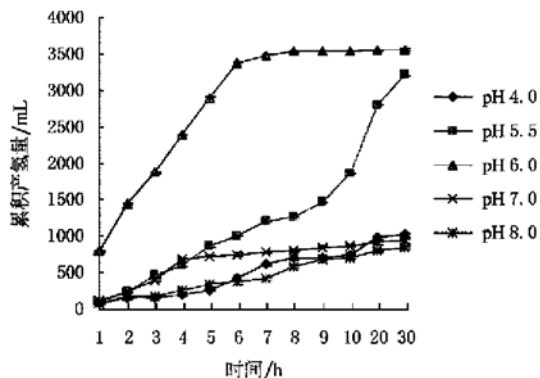
Fig. 2 Effect of temperature on cumulative hydrogen yield

2.3 不同 pH 值对累积产氢量的影响

pH 值控制对产氢发酵系统有十分重要的意义。这是因为大量有机挥发酸(VFA)的形成和积累会对微生物产生显著影响。产酸发酵细菌对 pH 值的变化十分敏感,当反应器内 pH 值在一定范围内变化时,也会造成其微生物生长繁殖速率及代谢途径发生一些改变,使其代谢产物发生相应的变化。试验结果(图 3)表明,pH 值对厌氧发酵产氢量有显著影响,当 pH 值为 6.0 时,产氢量最大,pH 值升高到 8.0 时,氢气产量有所下降。pH 值小于 6.0 时,产氢能力较低。过高或过低的 pH 值均不利于混合菌系产氢。林明、任南琪等研究了产酸发酵细菌的演替规律,发现 pH 值是影响发酵类型的重要因子,pH 值为 5.0 时,可以是产氢较多、可被产甲烷菌进一步利用的“丁酸型”发酵;也可以是产气少,使降解过程恶化的“丙酸型”发酵。在产氢能力最高的条件下(pH=5.5),测产出液的组成,结果乙醇、乙酸、丁酸的体积分数分别为 10.17%,19.01%,69.13%。说明产氢较多的“丁酸型”发酵占优势。在 pH 4.0 时,有些产氢菌失去活性,没有发挥产氢菌的协同作用,因而产氢能力较低^[6]。

在发酵产氢过程中,若 pH 值过高会有大量的甲烷形成,导致产氢率较低。但是过低的 pH 值对产氢细菌也不利,Padan 等人在研究中发现,环境中的 pH 值在 5.5~9.0 范围变化时,大肠杆菌(*E. coli*)体内的 pH 值始终维持在 8.0 左右^[14]。刘克鑫等从厌氧活性污泥中分离出 24 株产氢细菌,它们大多属于肠道杆菌^[15],若环境的 pH 值过低,细胞体内的 pH 值将会偏离正常生理条件下的 pH 值(一般为 6~7),失去产氢活性。因此,维持一定的 pH 值对实现发酵产氢是至关重要的。

各国学者对于发酵产氢的最佳 pH 值说法不一, Van Ginkel 等人通过考察不同的 pH 值和底物葡萄糖浓度对产氢过程的影响,发现发酵产氢的最佳 pH 值为 5.5^[16]。Lin 等以木糖为底物,用城市污水厂厌氧污泥为产氢微生物,研究 pH 值和底物浓度对微生物产氢发酵的影响。试验结果表明:pH 值在 6~7,产氢能力最大^[17]。而 Lee 等人在发酵蔗糖产氢的批量试验中却发现最大产氢量出现在 pH 值为 9.0 左右^[18]。导致这些现象的原因一方面是由于所采用的产氢菌或接种物不尽一致的缘故,另一方面也与所采用的产氢基质有关。



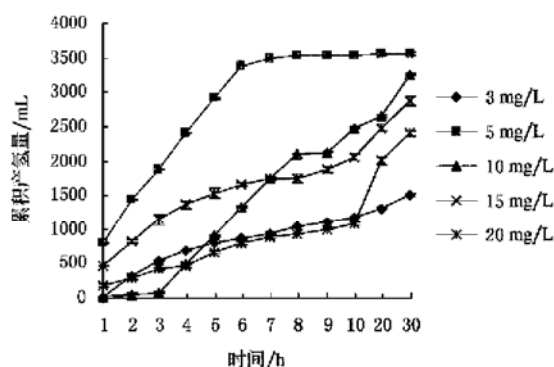
注: 试验条件为葡萄糖浓度 5 g/mL, 温度 45℃

图 3 pH 值对累积产氢量的影响

Fig. 3 Effect of pH value on cumulative hydrogen yield

2.4 不同葡萄糖浓度对累积产氢量的影响

从图 4 可以看出,整个产氢过程与底物的浓度有密切的关系。底物浓度为 5 g/L 时的产氢体积比 3 g/L 时的大。底物浓度从 5 g/L 升高到 20 g/L,产氢量随着底物浓度的增加而减小。在一定的底物浓度条件下,产氢率较高,但过高的底物浓度反而影响其产氢能力,这是由于虽然底物浓度增加,但絮凝体颗粒内物质的传质速率并没发生明显变化,造成底物的转化不完全。此外,过高的底物浓度也导致产氢菌细胞内总有机酸含量增加,引起细胞活性降低,从而抑制产氢菌的产氢能力。起始浓度过低时,由于营养物质不足,影响了微生物的产氢,故产氢量低。这说明为获得较高的产氢能力,底物浓度应控制在合适的浓度水平上^[19]。



注: 试验条件为 pH=6, 温度 45℃

图 4 葡萄糖浓度对累积产氢量的影响

Fig. 4 Effect of glucose concentration on cumulative hydrogen yield

3 结 论

1) 在本文试验条件下,酸处理、碱处理、热处理、超声波预处理的污泥成功的实现了厌氧发酵产氢。其中热处理的厌氧污泥产氢量最大。

2) 温度、pH 值、底物浓度对厌氧污泥产氢均有一定的影响,本文试验表明经热预处理的厌氧污泥在温度为 45℃ 时,热处理污泥的产氢量最大;在 pH 值为 5.5~6.0 时具有较好的产氢能力;当葡萄糖浓度在 5~15 g/L 时,厌氧消化污泥对葡萄糖均有较好的利用率,其中葡萄糖浓度为 5 g/L 时,累积产氢量最大。

参 考 文 献

- [1] 任南琪,李建政. 生物制氢技术[J]. 太阳能, 2003, (2): 4-6.
- [2] Ueno Y, Haruta S, Ishii M, et al. Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost[J]. Appl Microbial Biotechnol, 2001, 57: 555-562.
- [3] 左剑恶,张薇,左宜. 利用有机基质厌氧生物产氢的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 200-202.
- [4] Fang Herbert H P, Liu Hong. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture[J]. Bioresource Technology, 2002, 82: 87-93.
- [5] 卢怡,尹德升,张无敌,等. 牛粪、鸡粪发酵产氢潜力的研究[J]. 可再生能源, 2004, (2): 37-39.

- [6] 林 明, 任南琪, 王爱杰, 等. 混合菌种在发酵法生物产氢中的协同作用[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 54– 59.
- [7] 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.
- [8] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenge for process optimization[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 1339– 1347.
- [9] Lay J J, Fan K S, Chang J L, et al. Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28: 1361– 1367.
- [10] Weemaes M P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, 73: 83– 92.
- [11] Yu Hanqing, Zhu Zhenhu, Hu Wenrong, et al. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic culture[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27, 1359– 1365.
- [12] Morimoto M, Atsuko M, Atif A A Y, et al. Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29, 709– 713.
- [13] Ren Nauqi, Wang Baozhen, Huang Juchang. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor[J]. Biotechnol Bioeng, 1997, 54(5): 428– 433.
- [14] Padan E, Schuldiner S. Intracellular pH regulation in bacterial cells[J]. Methods Enzymol, 1986, 125: 337– 352.
- [15] 刘克鑫, 徐洁泉, 廖多群, 等. 沼气池中产氢细菌的研究[J]. 微生物学报, 1980, 20(4): 385– 389.
- [16] Van Ginkel S, Sung S. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 4726– 4730.
- [17] Lin Chiuyue, Cheng Chaohui. Fermentative hydrogen production from xylose using anaerobic mixed microflora[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 832– 840.
- [18] Lee Y, Miyahara T, Noike T. Effect of pH on microbial hydrogen fermentation[J]. J of Chem Technol Biotechnol, 2002, 77, 694.
- [19] 赵玉山, 腾晓峰, 张 鹏, 等. 混合厌氧微生物产氢研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(4): 1– 4.

Technology for biohydrogen production through anaerobic sewage sludge fermentation

Tang Guilan, Sun Zhenjun^{*}

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: Hydrogen production of heat treatment sludge, acid treatment sludge, normal sludge, base treatment sludge and ultrasonic sludge from simulated wastewater by anaerobic sewage were investigated. The substrate containing glucose was treated with anaerobic heat treatment sewage sludge. The biohydrogen was produced through anaerobic hydrogen fermentation. The effects of temperature, pH value and glucose concentration on hydrogen production were also investigated. The optimal temperature, pH value and concentration of glucose were 45°C, 6.0 and 5 g/L, respectively.

Key words: anaerobic sewage; pH; temperature; substrate concentration; hydrogen production