



活性污泥的热处理及其发酵产氢特性

李建政,王淑静,昌盛,刘枫,李伟光,郑国臣

哈尔滨工业大学市政与环境工程学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090

摘要 为消除发酵生物制氢系统接种污泥中的耗氢菌,加速系统的启动进程并提高产氢效能,以易得的城市污水处理厂的好氧活性污泥为对象,通过间歇发酵试验,探讨了经 65℃、80℃、95℃、110℃处理后的污泥的产氢特性。葡萄糖间歇发酵试验证明,在初始 pH 7.0、葡萄糖浓度 10 000 mg/L、污泥接种量 2 g MLVSS/L (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids, MLVSS, 混合液挥发性悬浮固体浓度)等条件下,由热处理后的活性污泥构建的发酵系统,其产氢量均大于未经处理的活性污泥反应系统。其中,经 65℃处理过的活性污泥具有更高的发酵产氢性能,在 72 h 的发酵过程中,其累积产氢量为 92.53 mL,活性污泥的比产氢率为 8.36 mmolH₂/gMLVSS,葡萄糖的氢气转化率达到 1.08 mol/mol。处理温度不同,活性污泥发酵葡萄糖的液相末端产物也存在差异,经 65℃和 80℃处理过的活性污泥,末端发酵产物以丁酸和乙酸为主;经 95℃和 110℃处理过的活性污泥,则表现为混合酸发酵。活性污泥的热处理,对其中的同型产乙酸菌无抑制作用。

关键词 生物制氢;活性污泥;热处理;发酵;氢气产率

中图分类号 X703,Q815

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)12-0075-04

Effect of Pretreatment Temperature on Fermentative Hydrogen Production from Activated Sludge

LI Jianzheng, WANG Shujing, CHANG Sheng, LIU Feng, LI Weiguang, ZHENG Guochen

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract The effect of different temperatures used in heat treatment on activated sludge for hydrogen production from glucose was investigated in batch cultures. Heat treatments were conducted at 65, 80, 95 and 110℃ for 30 min. The untreated inocula was shown to produce less amount of hydrogen than the pretreated one. The maximum accumulative hydrogen production of 92.53 mL, hydrogen yields of 1.08 mol/mol, and glucose and specific hydrogen production of 8.36 mmol H₂/gVSS were achieved at 65℃. The results show that different pretreatment temperatures may induce to form different fermentation types: butyrate-type fermentation at 65℃

and at 80℃, and mixed-type fermentation at 95℃ and 110℃. It is also shown that the method of heat pretreatment used for bio-hydrogen production from the activated sludge does not inhibit the activity of the homacetogens, which accounts for the decrease of the content of hydrogen in the headspace after 48 hours' fermentation.

Keywords biohydrogen production; activated sludge; heat pretreatment; fermentation; hydrogen yield

0 引言

厌氧活性污泥发酵法生物制氢技术,能以可再生的生物质,甚至是富含有机物的废水、垃圾或禽畜排泄物为原料^[1-4],在清洁能源生产、废物资源化和环境保护等方面均有重要意义,近 10 年来一直是最具发展前景的国际前沿研究课题之一^[5]。增加产氢微生物的数量及其产氢活性,是提高连续发酵制氢系统产氢效能的重要途径,而选育高效的产氢菌种,一直是其中的一个重要研究方向^[6]。以混合菌群(活性污泥)为基础的发酵法生物制氢技术研究发展迅速^[7],为了淘汰接种污泥中存在的诸如产甲烷菌群、同型产乙酸菌群和硫酸盐还原菌群等耗氢菌群^[8],加快反应系统的污泥驯化过程,提高产氢效能,以不同来源的好氧活性污泥和厌氧活性污泥启动发酵制氢系统的研究不断深入^[9]。其中,对接种污泥进行物理性的热处理,以去除不产芽孢的耗氢菌,如产甲烷菌群等^[10-12]的方法最为普遍。目前报道的污泥热处理,其温度大都在 100~120℃^[10-11]。较低的处理温度,在节约能源方面具有重要意义,

收稿日期:2009-04-12

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2006AA05Z109)

作者简介:李建政,教授,研究方向为城市水资源与水环境,电子信箱:ljz6677@163.com

但相关研究少有报道^[12]。此外,热处理后的污泥,其发酵产氢效果会受到种泥性质、发酵底物以及控制条件等多种因素的影响,而在其他条件一致的情况下,比较不同热处理温度对种泥发酵制氢性能影响的研究,仍不够全面和深入^[12]。本文以最易获得的城市污水处理厂的好氧活性污泥为对象,通过间歇发酵试验,探讨经不同温度处理后的污泥的产氢性能和发酵特性,以期获得适宜的热处理条件,为降低处理能耗和相关技术研发提供依据。

1 材料与方法

1.1 接种污泥与预处理方法

试验采用的种泥,取自哈尔滨市太平污水处理厂二沉池的好氧活性污泥,经淘洗过滤获得,其 MLSS、MLVSS 分别为 27.34 g/L 和 16.04 g/L。将待处理泥浆混匀,以 50 mL 的量分装于 5 个 100 mL 的烧杯中。将其中 3 个分别置于 65℃、80℃、95℃ 的水浴锅中恒温加热处理 30 min; 将第 4 个烧杯置于 110℃ 的灭菌锅中加热预处理 30 min; 对第 5 个烧杯的污泥,不作任何预处理,以作空白对照。

1.2 培养方法

间歇发酵反应器采用容积为 130 mL 的灭菌血清瓶。装瓶操作如下: 注入 60 mL 培养液和 10 mL 磷酸盐缓冲溶液; 用无菌注射器取经不同温度处理过的污泥和未经处理的对照污泥 10 mL, 分别接种到装有液体培养基的血清瓶中,并用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液将混合液的初始 pH 值调为 7.0; 充高纯氮气 5 min, 胶塞密封。接种完成后的反应体系,总体积为 80 mL, 生物量 2 g MLVSS/L, 营养组分如下(g/L): C₆H₁₂O₆·6H₂O 10.0; KH₂PO₄ 0.25; MgCl₂·6H₂O 0.6; NaCl 2.0; NH₄Cl 0.5; ZnSO₄·7H₂O 0.01; MnCl₂·4H₂O 0.03; H₃BO₃ 0.03; CoCl₂·6H₂O 0.02; CaCl₂·2H₂O 0.01; NiCl₂·6H₂O 0.02; Na₂MoO₄·2H₂O 0.03; FeCl₂·4H₂O 0.15。将密封后的血清瓶置于恒温空气浴振荡器(HZQ-C, 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)中,在 150 r/min 下 35℃ 恒温培养 72 h。对照污泥和经不同温度预处理的污泥样品,其发酵实验均采用 3 只培养瓶平行进行,相关分析数据取 3 个平行反应系统的平均值。

1.3 分析方法

pH、MLSS(混合液悬浮固体浓度, Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) 和 MLVSS 采用国家标准方法测定^[13], 葡萄糖测定采用 DNS 法^[14]。发酵产气量采用 10~100 mL 的玻璃注射器定时排气计量,并折算为标准状态(0℃, 760 mmHg)体积数。发酵气组分采用气相色谱仪(SP-6801T, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)分析^[15], 累积产氢量参照 Owen 法进行计算^[16]。

以无菌注射器定时从反应瓶中抽取反应液 1.5 mL, 6 000 r/min 离心, 取上清液 0.5 mL 2 份, 分别用于葡萄糖含量和液相末端发酵产物: 挥发性脂肪酸(Volatile Fatty Acids, VFAs)和乙醇的分析。其中, VFAs 和乙醇的分析, 采用另一台气相色谱仪(SP-6890, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)测定^[15]。

2 结果与讨论

2.1 产氢量

在 72 h 的发酵反应过程中, 除对照组于 6 h 时有微量(0.06%)CH₄ 检出外, 在其他经过热处理的污泥样品反应体系中, 均未检出 CH₄。如图 1 所示, 在各发酵体系反应的初期, 由于接种污泥对新环境的调整适应, 均表现出一个或长或短的延滞期。其中, 未经处理的污泥和经 110℃ 处理过的污泥, 在刚开始反应的前 6 h 内, 产气很少; 而经 80℃ 热处理的污泥, 其延滞期最短, 接种后就能迅速产气, 在第 6 h 时, 产氢量最大, 达到了 27 mL。发酵反应进行至 48 h 时, 各发酵体系的累积产氢量均达到最大值, 之后则有一定量的下降, 但并未检出 CH₄。这一现象说明, 采用热处理能有效地抑制污泥样品中的产甲烷菌活性, 但耗氢的同型产乙酸菌群仍能在发酵系统中表现出一定的活性, Bitu 和 Yu 的研究也得到了同样的结论^[12,17]。发酵反应进行到终点时(72 h), 各发酵体系的累积产氢量分别为 12.18 (对照)、92.53 (65℃)、70.86 (80℃)、86.30 (95℃)、47.53 (110℃) mL。

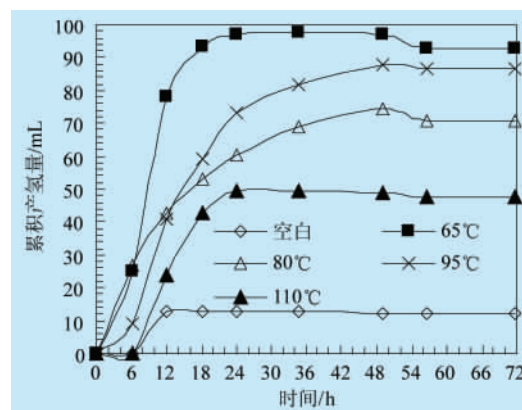


图 1 不同温度预处理下的累积产氢量

Fig. 1 Accumulative hydrogen production with activated sludge pretreated at different temperatures

2.2 液相末端发酵产物

反应培养到终点时, 各污泥样品反应体系中的葡萄糖浓度分别为 1 944 (对照)、1 926 (65℃)、1 856 (80℃)、2 455 (95℃)、2 208 (110℃) mg/L, 对应的葡萄糖转化率分别为 80%、82%、82%、76%、80% (图 2)。

反应结束时, 各发酵体系均呈现混合酸发酵特征(图 2), 液相末端发酵产物以乙酸、丁酸、乙醇为主, 除未经处理的污泥样品反应体系中有少量丙酸检出外, 其他反应系统均未检出丙酸。各发酵体系的液相末端产物总量分别为: 1 027 (对照)、2 774 (65℃)、3 278 (80℃)、2 271 (95℃)、1 373 (110℃) mg/L。从发酵产物的成分分析, 污泥样品预处理的温度对其产酸发酵特征有直接影响。对于未经处理的污泥, 在其液相发酵产物中, 乙醇和乙酸的质量百分比分别达到了总量的 33.5% 和 59.6%, 呈现出典型的乙醇型发酵特征^[18]; 经 65℃ 和 80℃ 热处理的污泥样品, 其代谢产物则以丁酸和乙酸为主, 质量百分

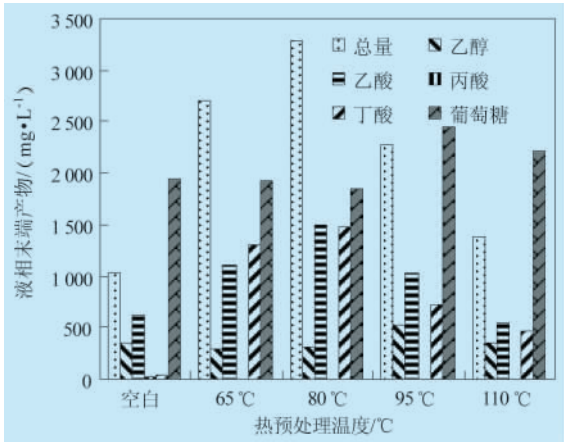


图 2 反应终止时代谢产物的含量
Fig. 2 The concentrations of soluble metabolites at the end of fermentation

数分别为 40.6%、48.3%和 45.5%、54.0%，呈现出典型的丁酸型发酵特征^[18]；而经过 95℃和 110℃热处理的污泥样品，其液相发酵产物中的乙醇、乙酸和丁酸的质量百分数均超过了 20%，表现为混合型发酵。

2.3 pH 值和生物量

对各组反应体系终点 pH 值和生物量的检测结果如图 3 所示。反应 72 h 后，各反应体系的 pH 分别为 3.3(对照)、3.7(65℃)、4.2(80℃)、4.0(95℃)、3.9(110℃)，生物量分别为 7.07(对照)、6.18(65℃)、5.01(80℃)、5.32(95℃)、5.46(110℃)g/L，分别增加了 5.07、4.18、3.01、3.32、3.46 g/L。有研究报道，生物量的增长与其发酵产氢量呈现正相关性^[12]。然而，本实验中的各发酵系统的生物增长量，要比王建龙^[20]等报道的高出 2 倍左右，但氢气产量却相对较低。分析认为，基质向细胞生物物质的大量转化，可能是导致系统产氢量较低的主要原因^[19]。

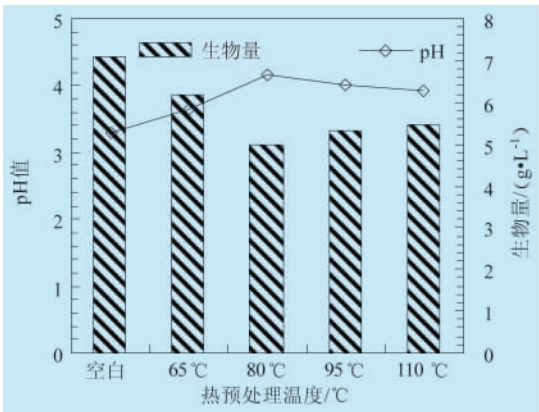


图 3 不同热处理条件下终止 pH 值和生物量
Fig.3 pH and biomass profiles at the end of fermentation

2.4 产氢特征参数的比较分析

如表 1 所示，经不同温度处理过的活性污泥样品，其产氢量、基质的氢气转化率、活性污泥的比产氢速率以及生物量增长率均存在差异。未经处理的污泥样品，具有最大细胞增长率 0.62 gMLVSS/g，但其基质的比产氢率却最小，为 0.15 mol/mol。在经过热处理的各组反应系统，其细胞增长率均低于未经热处理的活性污泥系统，但在产氢量、基质的氢气转化率、活性污泥的比产氢速率等方面则表现出较大的优势。其中，经 65℃和 95℃处理后的活性污泥，表现出更好的产氢性能。经 95℃处理过的污泥样品，其葡萄糖的氢气转化率、活性污泥的比产氢速率分别为 1.11 mol/mol 和 9.05 mmolH₂/g MLVSS，高于经 65℃处理过的污泥样品的 1.08 mol/mol 和 8.36 mmolH₂/g MLVSS，但因其葡萄糖转化率仅为 76%，显著低于经 65℃处理过的污泥样品的 82%，因此其氢气产量也显著低于后者。综合分析，对于城市污水处理厂的好氧活性污泥，采用 65℃对其热处理，可显著提高其发酵产氢性能。

表 1 不同热处理时间氢气产率和细菌增长的影响						
Table 1 Effect of pretreatment temperatures on hydrogen production and bacterial growth						
处理组别	累积产氢量 /mL	葡萄糖消耗量 /mg	葡萄糖转化率 /%	氢气转化率 (mol/mol 葡萄糖)	比产氢速率 (mmolH ₂ /gMLVSS)	细胞增长率 (gMLVSS/g 葡萄糖)
空白	12.18	656	80	0.15	0.96	0.62
65℃	92.53	689	82	1.08	8.36	0.48
80℃	70.86	688	82	0.83	7.90	0.35
95℃	86.30	626	76	1.11	9.05	0.43
110℃	47.53	724	80	0.53	4.86	0.38

3 结论

1) 好氧活性污泥经过热处理后，发酵产氢活性均得到增强，其中以 65℃的处理效果最佳，在初始 pH 7.0、葡萄糖浓度 10 000 mg/L、污泥接种量 2 gMLVSS/L 条件下，经过 72 h 发酵，其氢气累积产量为 92.53 mL，氢气转化率 1.08 mol/mol 葡萄糖，污泥的比产氢率为 8.36 mmolH₂/gMLVSS。

2) 经不同温度处理过的活性污泥，其发酵葡萄糖的液相末端产物存在差异，表现出不同的发酵特征。经 65℃和 80℃处理过的活性污泥系统表现为典型的丁酸型发酵，而经 95℃和 110℃处理过的活性污泥系统则呈现混合酸发酵特征。活性污泥的热处理，对其中的同型产乙酸菌无抑制作用，葡萄糖发酵 48 h 后，发酵气中的氢气含量均呈现下降趋势。

3) 活性污泥的热处理,对于耗氢的同型产乙酸菌无显著抑制作用,葡萄糖发酵 48 h 后,发酵气中的氢气含量均呈现下降趋势。

参考文献 (References)

- [1] 吴薛明, 申宁, 何冰芳. 活性污泥处理高浓度基质发酵产氢条件的优化[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2006, 28(3): 28-32, 75.
Wu Xueming, Shen Ning, He Bingfang. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 28(3): 28-32, 75.
- [2] 刘敏, 陈滢, 任南琪. 模拟淀粉废水厌氧发酵生物制氢[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2006, 38(2): 55-59.
Liu Min, Chen Ying, Ren Nanqi. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2006, 38(2): 55-59.
- [3] 李燕红, 林钰, 杏艳, 等. 农作物秸秆废弃物厌氧发酵生物制氢的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 8-17.
Li Yanhong, Lin Yu, Xing Yan, et al. *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(11): 8-17.
- [4] 雷国元, 王丹鹭, 王建龙. 有机固体废物生物法制氢的研究进展[J]. 化工环保, 2007, 27(6): 525-531.
Lei Guoyuan, Wang Danyuan, Wang Jianlong. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, 27(6): 525-531.
- [5] 邵玉艳, 尹鸽平, 高云智. 氢经济面临的机遇和挑战 [J]. 电源技术, 2005, 129(6): 410-415.
Shao Yuyan, Yin Geping, Gao Yunzhi. *Chinese Journal of Power Sources*, 2005, 129(6): 410-415.
- [6] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for process optimization [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, 27(11-12): 1339-1347.
- [7] 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, 2004, 55(增刊): 7-13.
Ren Nanqi, Li Yongfeng, Li Jianzheng et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2004, 55(Suppl): 7-13.
- [8] 郭婉茜, 任南琪, 王相晶, 等. 接种污泥预处理对生物制氢反应器启动的影响[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1283-1287.
Guo Wanqian, Ren Nanqi, Wang Xiangjing, et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2008, 59(5): 1283-1287.
- [9] Nath K, Das D. Improvement of fermentative hydrogen production:

various approaches[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, 65(5): 520-529.

- [10] 陈文花, 刘常青, 张江山, 等. 热处理对污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 可再生能源, 2007, 25(2): 56-59.
Chen Wenhua, Liu Changqing, Zhang Jiangshan, et al. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(2): 56-59.
- [11] Zuo J, Zuo Y, Zhang W, et al. Anaerobic bio-hydrogen production using pre-heated river sediments as seed sludge[J]. *Water Sci Technol*, 2005, 52(10-11): 31-9.
- [12] Baghchehsaraee B, Nakhla G, Karamanev D, et al. The effect of heat pretreatment temperature on fermentative hydrogen production using mixed cultures[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 4064-4073.
- [13] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
National Environmental Protection Agency. Water and exhausted water monitoring analysis method [M]. 3rd ed. Beijing: Chinese Environment Science Press, 1997.
- [14] Miller G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. *Anal Chem*, 1959, 31(3): 426-427.
- [15] 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.
Li Jianzheng, Wang Weina, Ma Chao, et al. *Science and Technology Review*, 2008, 26(11): 49-52.
- [16] Owen W F, Stuckey D C, Healy J B, et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity [J]. *Water Res*, 1979, 13: 485-492.
- [17] Mu Y, Yu H Q, Wang G. Evaluation of three methods for enriching H₂-producing cultures from anaerobic sludge [J]. *Enzym Microb Technol*, 2007, 40: 947-953.
- [18] Ren Nanqi, Guo Wanqian, Wang Xiangjing. Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 4318-4324.
- [19] Lee H S I, Rittmann B E. Evaluation of metabolism using stoichiometry in fermentative biohydrogen[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 102(3): 749-758.
- [20] Wang Jianglong, Wei Wan. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 2934-2941.

(责任编辑 王芷)

· 学术动态 ·



“2009 年中国微生物学会学术年会”征文

由中国微生物学会主办、湖南师范大学承办的“2009 年中国微生物学会学术年会”定于 2009 年 10 月 18-22 日在湖南省张家界市举行。学术年会的主题为“微生物与自然”。会议主要内容有: 纪念中国微生物学界前辈报告会, 院士报告 (5 位), 大会报告 (12 位), 3 个分会场学术交流。分会场的主题分别为: ① 微生物的多样性与微生物资源开发利用及保护; ② 微生物与人类健康和社会安全; ③ 生物技术与工业、农业以及医学微生物学。征文内容以年会主题和分会场主题为准, 涉及基础、工、农、医、兽医微生物学等多方面研究进展。

投稿邮箱: csm@sun.im.ac.cn, 征文截止日期: 2009 年 8 月 30 日。

联系方式: 北京市朝阳区北辰西路 1 号院 3 号中国科学院微生物研究所 (100101) 中国微生物学会办公室; 电话: 010-64807200。