

初始 pH 对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响

刘常青^{1,2} 张江山^{3*} 牛冬杰¹ 陈文花³ 赵由才¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007; 3. 福建师范大学环境科学研究所, 福州 350007)

摘要 对污泥进行不同 pH 值的酸性预处理, 用 HCl 将污泥 pH 值分别调到 2.0、3.0、4.0、5.0, 在 4℃ 条件下放置 24 h, 然后再用 NaOH 分别调到 2.0~12.0 用于批量试验, 系统考察了不同初始 pH 值对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响。研究表明, 初始 pH 为 2.0~4.0 以及 12.0 时对产氢菌及耗氢菌有抑制作用, 总体产氢量少; 初始 pH 为 5.0~9.0 时, 甲烷菌及产氢菌均活跃, 产氢滞后时间短, 但总体产氢量少; 初始 pH 为 11.0 时, 甲烷菌受到明显抑制, 而产氢菌仍然活跃, 总体产氢量较高。发酵后期 pH 恒定在 7.0~8.0, 经 pH 为 2.0、3.0、4.0 和 5.0 酸性预处理的污泥(干重)累积产氢量分别为 0.59、1.83、0.50 和 0.56 mL/g。

关键词 市政污泥; 酸处理; 生物产氢; 厌氧发酵; pH

中图分类号: X705; X382.1 文献标识码: A 文章编号: 1250-3301(2008)09-2628-05

Effects of Initial pH on Hydrogen Production from Acid Pretreated Municipal Sludge

LIU Chang-qing^{1,2}, ZHANG Jiang-shan³, NIU Dong-jie¹, CHEN Wen-hua³, ZHAO You-cai¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3. Institute of Environment Protection Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract A series of batch tests were conducted to investigate the effects of initial pH on bio-hydrogen production from acid pretreated municipal sludge. The pH of sludge was first adjusted to 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0, stood by for 24 h in a refrigerator at 4℃, then adjusted to pH 2.0-12.0 respectively before using as the substrates for batch experiments. The results showed that the acid pretreated sludge with initial pH 11.0 gave the highest hydrogen production, and the corresponding accumulative hydrogen for sludge(dry basis) pretreated at pH 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 were 0.59, 1.83, 0.50 and 0.56 mL/g respectively. Hence, it could be seen that the initial pH 11.0 for the acid pretreated sludge should be the optimum pH range for promoting the growth of dominant hydrogen-producing anaerobes, while inhibiting hydrogen-consuming anaerobes. Meanwhile it also could be concluded that both hydrogenogen and methanogen were inhibited at the initial pH 2.0 to 4.0 and 12.0, which resulted in a low hydrogen production. Although the hydrogenogen and methanogen could be promoted at the initial pH 5.0 to 9.0, the corresponding hydrogen production was still quite low.

Key words municipal sludge; acid pretreatment; bio-hydrogen production; anaerobic fermentation; pH

影响厌氧发酵产氢的条件参数主要包括 pH 值、温度以及 C/N 等, 其中最为重要和关键的因素是 pH 值^[1~3]。微生物生长过程中机体内发生的生物化学反应是酶促反应, 而酶促反应都有一个最合适的 pH 值范围。此外, pH 值还影响细胞质膜的渗透性、膜结构的稳定性和营养物质的溶解性或电离性, 影响营养的代谢和吸收, 从而影响微生物的生长速度。不同的微生物生长和繁殖都要有一个合适的 pH 值范围, 低于或高于这个范围, 微生物的生长就会被抑制。

研究报道, 严格厌氧的丁酸梭菌产氢的最佳 pH 值范围是 6.0~6.5 左右^[4~8], 而产气肠杆菌的 pH 值范围为 4.5~6.5^[9~13]。但有关混合菌的厌氧发酵产氢最佳 pH 值范围分歧比较大。大部分研究表明^[14~19], 厌氧发酵细菌最佳生长的 pH 值范围在 5.0

~6.0; 任南琪等^[20, 21]提出乙醇型发酵, 认为厌氧发酵产氢最佳 pH 范围在 4.0~4.5; Cai 等^[22]研究表明, 剩余污泥在碱性条件下能获得有效的产氢效果。污泥中的产氢菌为混合菌, 通过控制污泥适合的 pH 值, 促进产氢菌并抑制耗氢菌的生长, 可以最大限度地获得氢气的产生。本研究对污泥进行不同 pH 值的酸性预处理, 系统考察了不同初始 pH 值对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响, 对污泥厌氧发酵产氢, 从废弃污染物回收清洁能源的可能性进行初

收稿日期: 2007-10-21; 修订日期: 2007-12-26

基金项目: 福建省科技厅重点项目(2005Y012); 上海市科学技术委员会科研计划项目(06dz12006); 污染控制与资源化研究国家重点实验室青年自然科学基金预研项目(PCRRYF06002)

作者简介: 刘常青(1970~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化, E-mail: mylq@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jshzhang@fjnu.edu.cn

步探讨.

1 材料与方法

1.1 材料来源及基本特性

污泥取自上海某污水处理厂浓缩池,过 1.25 cm 筛后作为试验污泥.污泥的基本特性见表 1.

表 1 污泥的基本特性

Table 1 Basic characteristics of sludge

指标	数值	指标	数值
TS/%	6~10	VS/%	65~78
pH 值	5.70~6.65	TCOD/mg·L ⁻¹	65 000~80 000
TN/mg·L ⁻¹	2 000~3 500	TP/mg·L ⁻¹	600~800

1.2 污泥酸性预处理方法及试验操作方法

将试验污泥分为 4 份,用 10.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 分别将污泥的 pH 值调到 2.0、3.0、4.0、5.0 进行预处理,在 4℃ 冰箱中放置 24 h,然后再将各酸性预处理条件下的污泥初始 pH 值用 10.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 10.0 mol·L⁻¹ NaOH 分别调到 2.0~12.0,用于批量试验.取 100 g 经过上述预处理的污泥于 250 mL 血清瓶中,向瓶中充高纯氮 1 min 以驱除瓶中的氧气,后迅速用橡胶塞密封后放入(36 ± 1)℃ 的恒温室中进行厌氧发酵产氢(装置见图 1,为防止与外界气体交换,导液管始终保持液封).所有污泥样均做 3 个平行样,试验结果为 3 个平行样的平均值.

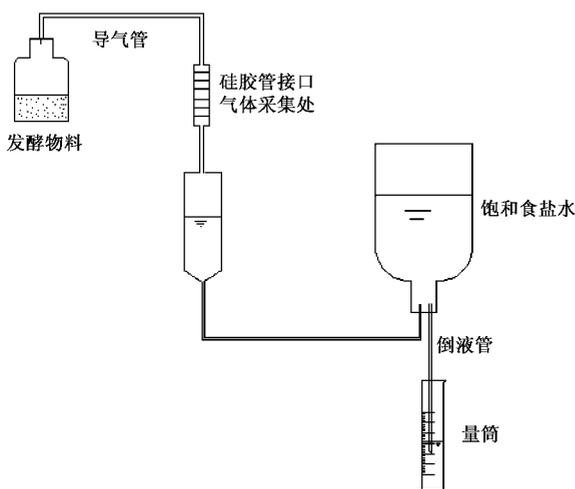


图 1 厌氧发酵产氢装置

Fig.1 Schematic diagram of anaerobic fermentation

1.3 分析项目及测定方法

发酵气体组分和含量用气相色谱法测定:采用岛津 GC-14B 型气相色谱仪,热导检测器,不锈钢填

充柱,柱长 2 m,担体:GDX-104,80-100 目,载气:氮气,载气流量 30 mL·min⁻¹,桥电流 90 mA,检测器、进样器及色谱柱温度分别为:80、40 和 40℃,进样量 0.2 mL.采用外标法定量.

总氮(TN)采用凯氏消解法,总磷(TP)采用酸溶-钼锑抗分光光度法,化学需氧量(COD)采用 DRB200 型 COD 快速消解仪滴定法,pH 值采用 ZD-2 型自动电位滴定仪,TS 和 VS 根据国家标准方法测定.气体体积用饱和食盐水排水法测定.每个取样时间氢气的产生体积用质量平衡公式(式(1))来计算:

$$V_{H,i} = V_{H,i-1} + 0.5V_{G,i}(C_{H,i} + C_{H,i-1}) + V_H(C_{H,i} - C_{H,i-1}) \quad (1)$$

式中, $V_{H,i}$ 、 $V_{H,i-1}$ 为第 i 次和 $(i-1)$ 次测气时累积氢气的体积, mL; $C_{H,i}$ 、 $C_{H,i-1}$ 为第 i 次和 $(i-1)$ 次测气时氢气的体积分数, %; $V_{G,i}$ 为第 i 次测气时排水的体积, mL; V_H 为发酵产氢血清瓶内顶部空间体积(200 mL).

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对累积产氢量的影响

从图 2 可以看出,未经任何预处理的原污泥进行厌氧发酵无氢气产生.初始 pH 值对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响很大.不同酸性预处理条件下,初始 pH 值对累积产氢量的影响有很多相似之处:①初始 pH 值为碱性条件下的产氢效果好,产氢持续时间长,发酵后期才发生氢消耗现象;②初始 pH 值为碱性时,累积产氢量随初始 pH 值的增大先增加后降低,当初始 pH 值为 11.0 时,污泥厌氧发酵的累积产氢量出现大幅度提高,累积产氢量达到最大.经过 pH 为 2.0、3.0、4.0 和 5.0 酸性预处理的污泥在初始 pH 为 11.0 时累积产氢量分别为 4.72、14.66、4.03 和 4.45 mL,当初始 pH 值上升到 12.0 时,累积产氢量则迅速降低;③初始 pH 为 2.0~4.0 时,酸性预处理污泥厌氧发酵过程中均无氢气产生;经过 pH 为 2.0 和 3.0 酸性预处理的污泥在初始 pH 为 5.0~7.0 条件下进行厌氧发酵有少量氢气产生;而经 pH 为 4.0 酸性预处理的污泥在初始 pH 为 5.0 条件下无氢气产生,只有在初始 pH 为 6.0~7.0 条件下产生少量氢气.经 pH 为 5.0 酸性预处理污泥在初始 pH 值酸性和中性条件下均无氢气产生.

2.2 初始 pH 值对产氢延迟时间的影响

不同的初始 pH 值,产氢延迟时间也不相同(见图 3).不同酸性预处理污泥的产氢延迟时间随初始

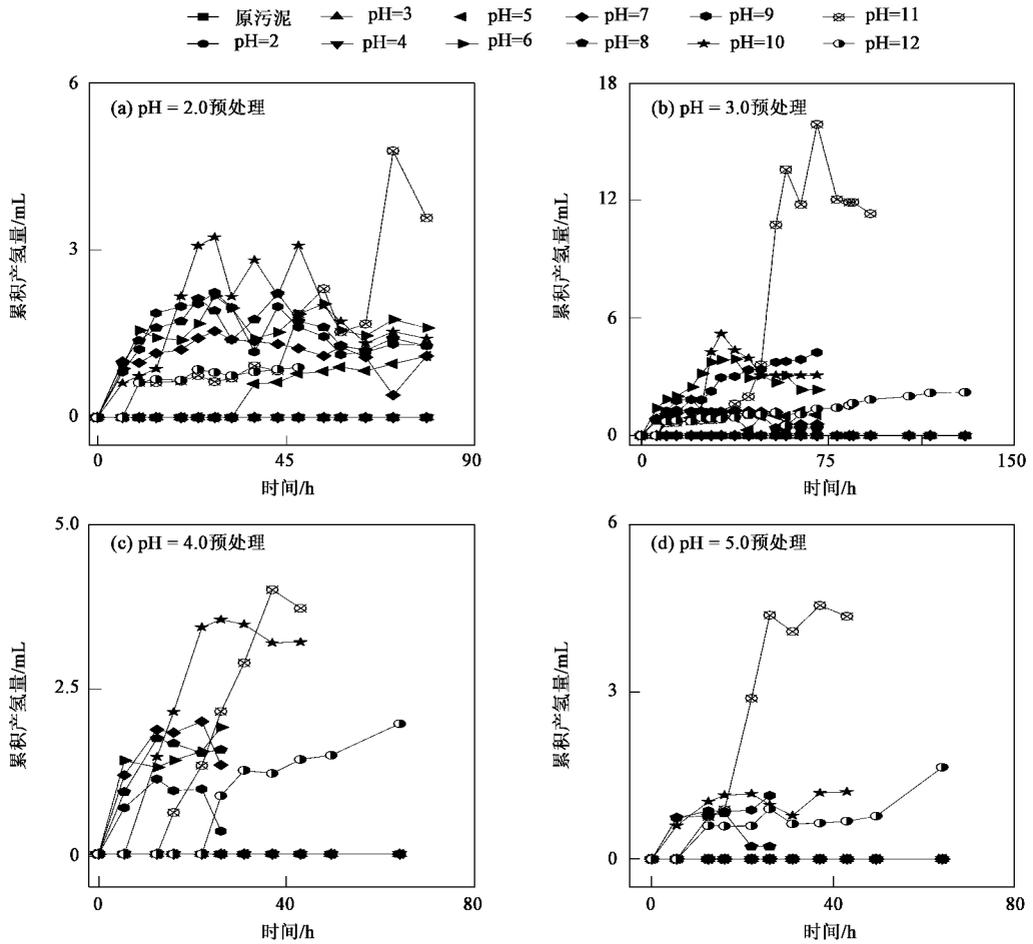


图2 各酸性预处理污泥不同初始 pH 值条件下的累积产氢量及原污泥的累积产氢量随时间的变化情况

Fig.2 Accumulative hydrogen production at different initial pH using the raw sludge and the acid pretreated sludge

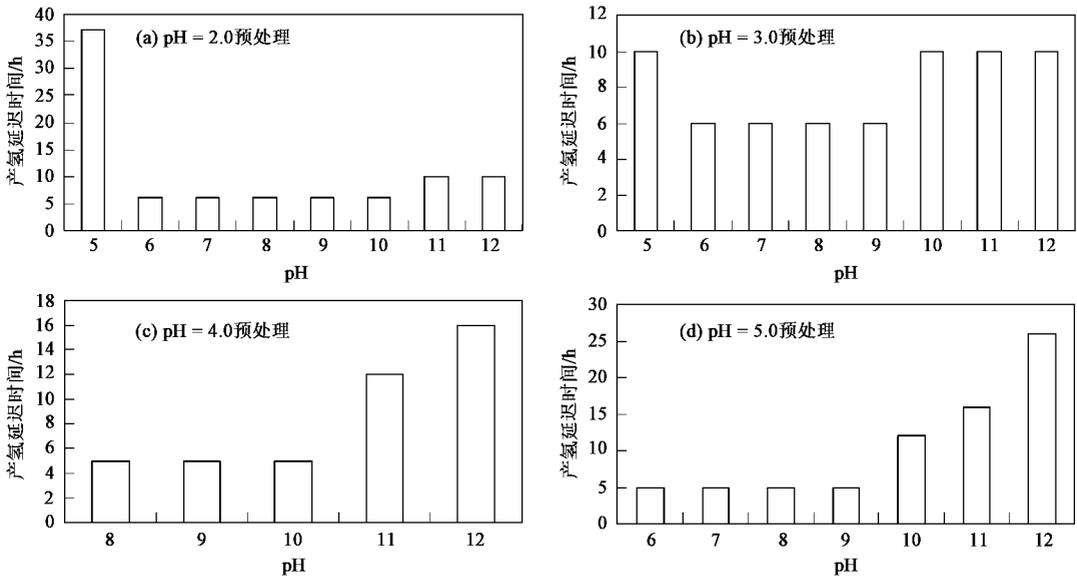


图3 各酸性预处理污泥不同初始 pH 值对产氢延迟时间的影响

Fig.3 Effects of different initial pH on the lag phase time using the acid pretreated sludge

pH 值变化的共同点是:初始 pH 值在中性附近时产氢延迟时间最短.

经 pH 为 2.0 酸性预处理污泥,当初始 pH 为 5.0 时其产氢延迟时间为 37 h,当初始 pH 为 6.0 时则缩短到仅 6 h,当初始 pH 值上升到 11.0 和 12.0 时,产氢延迟时间又增加到 10 h;经 pH 为 3.0 酸性预处理污泥,当初始 pH 值为中性和弱酸碱性时,污泥厌氧发酵产氢的延迟时间最短,约为 6 h,而在初始 pH 值为 5.0、10.0、11.0 和 12.0 时,产氢延迟时间延长到 10 h;经 pH 为 4.0 酸性预处理污泥,在初始 pH 值为中性和弱酸碱性时,约为 5 h,当初始 pH 为 12.0 时的产氢延迟时间长达 26 h;经 pH 为 5.0 酸性预处理的污泥,初始 pH 为 8.0~10.0 范围内时,产氢延迟时间均为 5 h,当初始 pH 为 11.0 时污泥的产氢延迟时间为 12 h,当初始 pH 为 12.0 时污泥的产氢延迟时间则为 16 h.

可见,pH 值越接近中性,产氢延迟时间越短,反之,越远离中性产氢延迟时间越长.这可能是因为微生物细胞内部的 pH 值接近中性,同时胞内酶的最适 pH 值也接近中性,因此在中性条件下产氢菌能较快适应环境,相应的产氢延迟时间也就较短.

2.3 初始 pH 对产氢菌及耗氢菌的作用

从图 4 可以看出,当初始 pH 为 2.0~4.0 时酸性预处理污泥均不产甲烷,另据 2.1 分析可知,当 pH 在该范围时酸性预处理污泥也不产氢气,这说明 pH 为 2.0~4.0 对产氢菌及耗氢菌均有明显抑制.当初始 pH 为 5.0~9.0 时有甲烷生成(经 pH 为 2.0 预处理的除外),且初始 pH 为 6.0~8.0 时甲烷量最高,但是总体产氢量不大,究其原因这是由于耗氢菌的作用.当初始 pH 为 10.0~12.0 时,甲烷量明显减少,甲烷菌受到强烈抑制,但是 pH 为 10.0 及 11.0 时,总体产氢效果较好,特别是初始 pH 为 11.0 时产氢菌生长良好,产氢量最多,而当初始 pH 为 12.0 时,累积产氢量明显下降,表明初始 pH 为 12.0 时对产氢菌也开始产生抑制.

2.4 与国内外相关研究的比较

Cai 等^[22]以剩余污泥作为基质,研究发现无论是原污泥还是碱处理污泥,当控制各初始 pH 值为 11.0 的条件下发酵产氢可得最大产氢率.本研究以生活污水厂浓缩池污泥作为基质控制不同的 pH 值进行酸性预处理,发现各酸性预处理污泥均在初始 pH 为 11.0 时累积产氢量达到最大,这与 Cai 等研究结果非常吻合.

图 5 为各酸性预处理污泥于不同初始 pH 条件

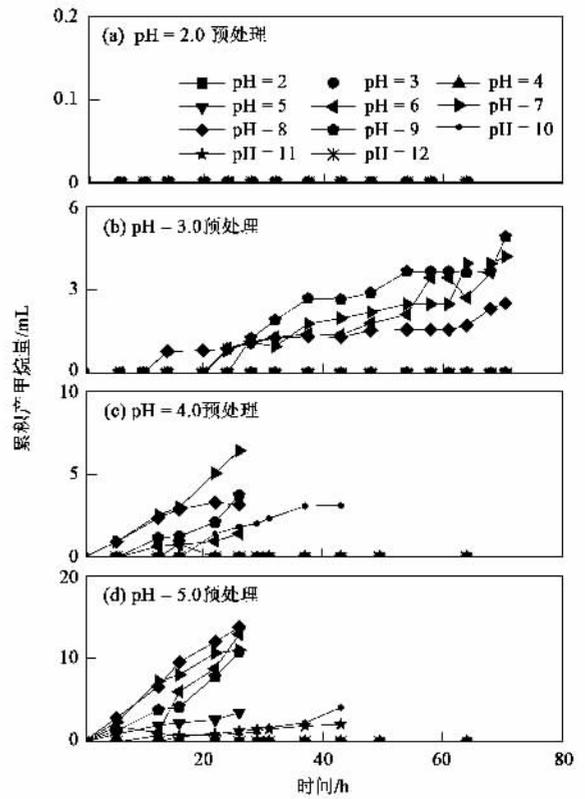


图 4 各酸性预处理污泥于不同初始 pH 值条件下的累积产甲烷量
Fig.4 Accumulative methane production at different initial pH using the acid pretreated sludge

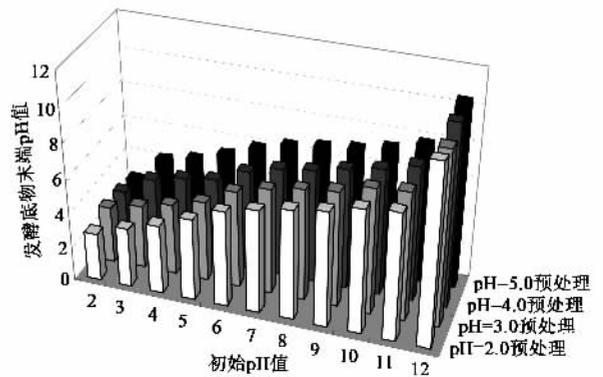


图 5 各酸性预处理污泥于不同初始 pH 条件下所对应的发酵底物末端 pH 值
Fig.5 Corresponding pH at the end of fermentation of the acid pretreated sludge

下进行厌氧发酵所对应的 pH 末端值(即产氢结束后的 pH 值):初始 pH 为 2.0~5.0 所对应的 pH 末端值均小于 5.0,厌氧发酵基本不进行;初始 pH 为 12.0 所对应的 pH 末端值为 10.0~10.5,厌氧发酵也很微弱;初始 pH 为 6.0~11.0 所对应的 pH 末端值介于 6.0~8.0,其中,pH 为 11.0 所对应的 pH 末

端值均为 7.0~8.0 左右.因此可以认为,酸性预处理污泥最佳 pH 值范围在 7.0~8.0.但其它大部分研究表明厌氧发酵细菌最佳生长的 pH 值范围则在 5.0~6.0 之间^[14-19],这可能是因为它研究均以碳水化合物为底物,而本研究以污泥作为基质,主要成分为蛋白质.

3 结论

(1)初始 pH 为 2.0~4.0 时对产氢菌及耗氢菌均有强烈抑制作用,发酵末端 pH 均小于 5.0,厌氧发酵基本停滞,基本无氢气生成,初始 pH 为 12.0 所对应的末端 pH 值为 10.0~10.5,产氢菌及耗氢菌也受到抑制,厌氧发酵也很微弱.

(2)初始 pH 为 5.0~9.0 时,末端 pH 值介于 6.0~8.0,甲烷菌及产氢菌均活跃,产氢滞后时间短,但总体产氢量少.

(3)初始 pH 为 10.0 及 11.0 时,甲烷菌受到明显抑制,但产氢菌在滞后一段时间开始活跃,总体产氢量较高,对应的 pH 末端值均为 7.0~8.0 左右.

(4)初始 pH 值为碱性时,累积产氢量随初始 pH 值的增大先增加后降低,当初始 pH 值为 11.0 时,污泥厌氧发酵的累积产氢量出现大幅度提高,累积产氢量达到最大,经过 pH 为 2.0、3.0、4.0 和 5.0 酸性预处理的污泥(干重)在初始 pH 为 11.0 时累积产氢量分别为 0.59、1.83、0.50 和 0.56 mL/g.

参考文献:

- [1] Oh S E, Ginkel S V, Logan B E. The Relative Effectiveness of pH Control and Heat Treatment for Enhancing Biohydrogen Gas Production [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(22): 5186-5190.
- [2] Ginkel S V, Sung S. Biohydrogen Production as a function of pH and substrate concentration [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(24): 4726-4730.
- [3] Hwang M H, Jang N J, Hyun S H, et al. Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH [J]. J Biotech, 2004, **11**(3): 297-309.
- [4] Taguchi F, Yamada K, Hasegawa K, et al. Continuous Hydrogen Production by *Clostridium* sp. Strain No. 2 from Cellulose Hydrolysate in an Aqueous Two-Phase System [J]. J Ferment Bioeng, 1996, **82**(1): 80-83.
- [5] Taguchi F, Hasegawa K, Tatsuo S T, et al. Simultaneous Production of Xylanase and Hydrogen Using Xylan in Batch Culture of *Clostridium* sp. Strain X53 [J]. J Ferment Bioeng, 1996, **81**(2): 178-180.
- [6] Kataoka N, Miva A, Kiriya K. Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen producing anaerobic bacteria [J]. Wat Sci Tech, 1997, **36**(6-7): 41-47.
- [7] Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, et al. H₂ production from starch by a mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Enterobacter aerogenes* [J]. Biotechn Letter, 1998, **20**(2): 143-147.
- [8] Evyernie D, Yamazaki S, Moritno K, et al. Identification and characterization of *Clostridium paraputrificum* M-21, a chitinolytic mesophilic and hydrogen-producing bacterium [J]. J Bioscience Bioeng, 2000, **89**(6): 596-601.
- [9] Yokoi H, Ohkawara T, Hirose J, et al. Characteristics of hydrogen production by aciduric *Enterobacter aerogenes* strain HO-39 [J]. J Ferment Bioeng, 1995, **80**(6): 571-574.
- [10] Perego P, Fabiano B, Ponzano G P, et al. Experimental study of hydrogen kinetics from agroindustriai by-product: Optimal conditions for production and fuel cell feeding [J]. Biopro Engin, 1998, **19**(3): 205-211.
- [11] Nakashimada Y, Rachman M A, Kakizono T, et al. Hydrogen Production of *Enterobacter aerogenes* altered by extracellular and intercellular redox states [J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, **27**(11-12): 1399-1405.
- [12] Kumar N, Das D. Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT08 [J]. Process Biochem, 2000, **35**(6): 589-593.
- [13] Palazzi E, Fabiano B, Perego P. Process development of continuous hydrogen production by *Enterobacter aerogenes* in a packed column reactor [J]. Biopro Engin, 2000, **22**(3): 205-213.
- [14] Lin C Y, Chang R C. Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose [J]. J Chem Technol Biotech, 1999, **74**(5): 498-500.
- [15] Lay J J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen [J]. Biotech Bioeng, 2000, **68**(3): 269-278.
- [16] Chen C C, Lin Y Y, Lin M C. Acid-base enrichment enhances anaerobic hydrogen production process [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2002, **58**(2): 224-228.
- [17] Lin C Y, Lee C Y, Tseng I C, et al. Biohydrogen production from sucrose using base-enriched anaerobic mixed microflora [J]. Process Biochem, 2006, **41**(4): 915-919.
- [18] 赵春芳, 邝生鲁, 奚强. 以葡萄糖为基质的消化污泥厌氧发酵产氢的研究 [J]. 化学工业与工程技术, 2001, **22**(4): 4-6.
- [19] Fang H H P, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture [J]. Bioresource Technol, 2002, **82**(1): 87-93.
- [20] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 315-317.
- [21] 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. 167-174.
- [22] Cai M L, Liu J X, Wei Y S. Enhanced Biohydrogen Production from Sewage Sludge with Alkaline Pretreatment [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(11): 3195-3202.