

文章编号:1009-3087(2013)04-0171-05

种泥热预处理对培养产氢颗粒污泥的影响

刘敏¹,周湘杰^{1*},周箴²,陈滢¹,陈琛¹,何秋阳¹

(1. 四川大学 建筑与环境学院,四川 成都 610065;2. 成都工业学院,四川 成都 611730)

摘要:采用自制的上流式厌氧污泥床(UASB)反应器研究种泥热预处理对培养产氢颗粒污泥的影响。2组反应器分别以原始污泥和经热预处理污泥作为种泥,在进水 COD 浓度为 4 000 mg/L,温度为 37 ℃,出水 pH 为 4.6~5.0 的条件下,逐渐将 HRT 由 24 h 降低到 7 h,2 组反应器都在 HRT 为 8~7 h 时成功培养出成熟的颗粒污泥。此时,有机负荷为 45 kg(COD)/(m³·d),接种原始污泥组产气量为 41 L/d,氢气含量为 52%,COD 去除率为 23%,总挥发酸为 1 380 mg/L;而接种经热预处理污泥组的有机负荷为 57 kg(COD)/(m³·d),产气量为 44.5 L/d,氢气含量为 47.5%,COD 去除率为 12%,总挥发酸为 1 086 mg/L。研究结果表明,种泥热预处理对产氢颗粒污泥的形成和稳定性有显著影响,虽然在形成颗粒污泥的过程中反应器稳定性较差,污泥易上浮,但颗粒形成后运行稳定,能适应更短的 HRT,同时氢气产量也更高。

关键词:产氢颗粒污泥;热预处理;上流式厌氧污泥床

中图分类号:X703

文献标志码:A

Effects of Heat Preconditioning in Cultured Hydrogen-producing Granular Sludge

LIU Min¹, ZHOU Xiang-jie^{1*}, ZHOU Zheng², CHEN Ying¹, CHEN Chen¹, HE Qiu-yang¹

(1. College of Architecture & Environment, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Technological Univ., Chengdu 611730, China)

Abstract: The effects of heat pretreatment in cultured hydrogen-producing granular sludge was studied in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor. Using a kind of mud and the thermal pretreatment of sludge as seeds, and under the conditions of the influent COD concentration 4 000 mg/L, the temperature 37 ℃, the effluent pH 4.6~5.0, HRT decreased from 24 h to 7 h, both reactor successfully cultivated mature granular sludge at HRT 8~7 h. At this time, the organic load of the original sludge inoculation group is 45 kg(COD)/(m³·d), gas production is 41 L/d, hydrogen content is 52%, COD removal rate is 23%, total volatile acids is 1 380 mg/L, the organic load of the heat pretreatment group is 57 kg(COD)/(m³·d), gas production is 44.5 L/d, hydrogen content is 47.5%, COD removal rate is 12%, total volatile acids is 1 086 mg/L. The results showed that, the thermal pretreatment has a significant effect on the formation and stability of hydrogen-producing granular sludge, while in the process of the granular sludge formation, it's poor stability and easy to float, but after start-up, the running state is more stable, can adapt to a shorter HRT and got higher hydrogen yield.

Key words: hydrogen producing granular sludge; heat pretreatment; UASB

随着经济快速发展,能源的需求量直线上升,而有限的化石能源因其不可再生和污染严重等缺点成为制约经济发展的瓶颈。氢能因其热值高,无污染而倍受各国研究者青睐。厌氧发酵法制氢成本低,原料来源广,可利用高浓度有机废水或有机物含量

高的废物,是一种产生清洁燃料与废物处理相结合的新技术,具有能源回收和废物处理的双重功效,因此成为生物制氢领域的研究热点之一。

在生物制氢系统中,快速培养产氢性能高且稳定性良好的污泥是将来生物制氢在工业上应用的关键。Mu Yang 等^[1]直接以工程上运行稳定 UASB 中污泥为种泥启动制氢反应器,在运行 230 天后形成稳定的乳白色颗粒污泥。而 Fang 等^[2]用二沉池污泥接种,在运行 60 d 后形成了成熟的产氢颗粒污泥。曲媛媛等研究发现采用缺氧污泥混合厌氧污泥进行接种更易形成颗粒污泥,其产氢速率为 25.2

收稿日期:2013-01-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51108285);国家“863”计划资助项目(2011AA060905)

作者简介:刘敏(1972—),男,副教授,博士。研究方向:废水生物处理及可再生能源理论与技术。

*通信联系人

$\text{L/L} \cdot \text{d}^{[3]}$ 。张露思等以排污沟底泥为种泥再填加活性炭颗粒,与未填加填料反应器相比形成了更多的颗粒污泥,且粒径和产氢速率均提高了1倍^[4]。以上研究均表明,产氢颗粒污泥具有更高的产氢性能和良好的稳定性,这为生物制氢技术的工业化应用提供了技术支持。

常见的产氢细菌种类主要为梭状芽孢杆菌属和肠道芽孢杆菌属,热预处理可以加快产氢菌产生保护性芽孢,在环境适宜后,芽孢可快速萌发为有活性的产氢菌^[5-7],使产氢菌得到相对的筛选和浓缩^[8-9],从而促进产氢污泥的快速培养和稳定运行,并提高产气量^[10-13]。但关于热预处理对培养产氢颗粒污泥的影响的研究目前未见报道。作者分别以热预处理污泥和原始污泥为种泥,通过对比试验,初步研究了热预处理对产氢颗粒污泥形成的影响。

1 实验部分

1.1 接种污泥和运行方式

实验所用种泥,取自成都某城市污水处理厂污泥浓缩池的絮状污泥,经筛滤获得,其 MLSS、MLVSS 分别为 58.03 g/L、36.4 g/L,接种量为 1.6 L。其中 I 号反应器直接加入种泥,而 II 号反应器加入经煮沸 50 min 后的种泥。在 2 组反应器底部,都加有 500 g 颗粒活性炭。

2 组反应器同时启动,控制参数相同,采用连续流运行方式。启动初期控制 HRT 为 24 h,初始容积负荷保持在 $(4.0 \pm 0.5) \text{ kg}(\text{COD})/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,然后在进水浓度不变的情况下梯度降低 HRT ,每一 HRT 条件下反应器稳定运行一段时间再进入下一梯度。

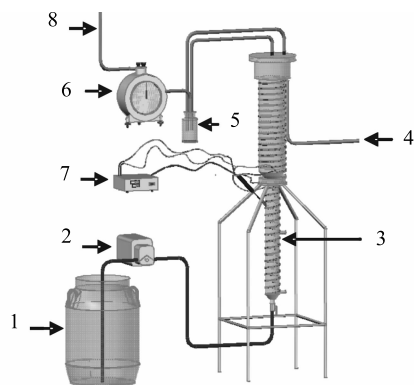
1.2 实验底物

实验采用红糖模拟有机底物,人工配制成 COD 浓度为 4 000 mg/L 废水。在进水中添加 NaHCO_3 和 N、P 元素(尿素及磷酸二氢钾),控制反应器出水 pH 值为 5.0~4.5, COD: 氮: 磷 = 500: 5: 1。另需加入一定量的营养液,营养液的配比为: $c(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 74.00 \text{ mg/L}$, $c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 17.00 \text{ mg/L}$, $c(\text{MgCl}_2) = 40.66 \text{ mg/L}$, $c(\text{FeSO}_4) = 4.92 \text{ mg/L}$, $c(\text{CoCl}_2) = 2.10 \text{ mg/L}$, $c(\text{MnSO}_4) = 7.38 \text{ mg/L}$, $c(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 = 0.07 \text{ mg/L}$, $c(\text{NiCl}_2) = 5.00 \text{ mg/L}$, $c(\text{CuSO}_4) = 4.88 \text{ mg/L}$, $c((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}) = 0.84 \text{ mg/L}$, $c(\text{KI}) = 13.00 \text{ mg/L}$ 。

1.3 实验装置

采用自制的上流式厌氧污泥床反应器(UASB),装置如图1所示。反应器有效容积为 3

L,沉淀区容积为 2.2 L,总高度为 120 cm。反应器材料为有机玻璃,用电热丝缠绕反应器外壁的方式加热保温,温度控制在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。



1. 进水; 2. 蠕动; 泵; 3. 反应器; 4. 出水; 5. 液封;
6. 湿式气体流量计; 7. 温控仪; 8. 气体排放口。

图1 实验装置

Fig.1 experimental set up

1.4 分析方法

碱度、VSS 和 SS 均根据标准方法测定;气体总量采用 LMF-1 型湿式气体流量计;氢气含量采用碱吸收法和气相色谱法。pH 值和 ORP 采用 WTW-pH/oxi340i 型便携式测量仪。COD 采用 5B-3 (D) 型 COD 快速测定仪。

液相末端发酵产物(VFA)采用气相色谱仪(GC-2088),气相色谱分析条件为:配置 $2 \text{ m} \times \varphi 5 \text{ mm}$ 不锈钢螺旋柱,内装 2% H_3PO_4 处理过的 GDX-103 担体(60~80 目),载气(氮气)流量 30 mL/min,燃气(氢气)流量 30 mL/min,助燃气(空气)流量 300 mL/min。柱温 190°C ,汽化室温度 220°C ,检测温度 220°C 。预处理步骤:水样用中速定量滤纸过滤后,取上清液 5 mL,加一滴 0.5 mol/L 的硫酸溶液进行酯化处理。进样量为 10 μL 。分析项目为乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等。

生物相光学显微镜(Olympus Dp70)和扫描电镜观察。扫描电镜采用四川大学分析测试中心的 JSM-5900LV 型扫描电镜,样品预处理步骤为取样、戊二醛固定磷酸缓冲液漂洗、梯度脱水、零界点干燥、喷金、观察。

2 结果与讨论

2.1 产氢颗粒污泥的形成及其生物相差异

微生物的颗粒化过程是分散的单一菌体相互聚集生长,最终成为肉眼可见的污泥颗粒的过程。在这个过程中,产酸菌和产氢菌互营共生,共同生长繁殖,在胞外多聚物和菌丝的共同作用下,各种细菌相

互结合成复杂的菌群体,也就是颗粒污泥^[4]。

在刚接种后,Ⅰ号反应器内为黑灰色絮状污泥,Ⅱ号反应器为黄褐色絮状污泥。随着 *HRT* 的降低,污泥颜色都转变为褐色,并都逐渐出现颗粒污泥,粒径不断增大,而絮状污泥逐渐减少。当 *HRT* 降低至 8~7 h 后,2 反应器都逐渐达到稳定状态,此时颗粒污泥充满整个反应器,反应器启动成功。

Ⅰ号反应器的启动过程更稳定,且用时较短,形成的颗粒污泥形状规则,粒径较大(图 2),70% 的颗粒直径在 0.1~0.2 cm 的范围内。Ⅱ号反应器在启动过程中很不稳定,易发生污泥上浮,颗粒解体等不良现象,形成的颗粒污泥形状也不规则,粒径相对略小(图 3)。

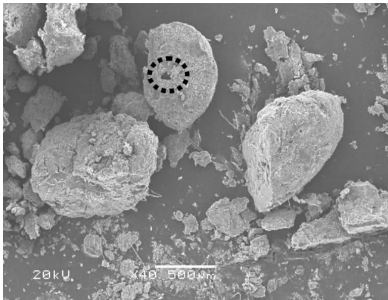


图 2 Ⅰ号反应器颗粒

Fig.2 Granular sludge in Ⅰ reactor

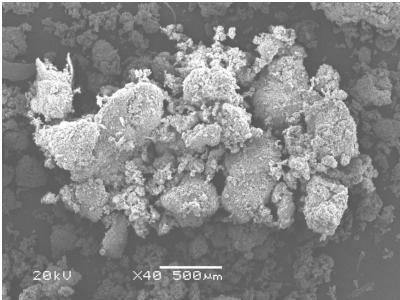


图 3 Ⅱ号反应器颗粒

Fig.3 Granular sludge in Ⅱ reactor

在启动成功后继续降低 *HRT*,Ⅰ号反应器的产氢量随着 *HRT* 的降低而逐渐下降,当 *HRT* 降低为 6 h 时,上流速度达到 0.43 m/h,此时颗粒污泥边界变模糊,部分颗粒出现解体现象,同时反应器内出现大量的白色絮状物,颗粒污泥大量流失。而Ⅱ号反应器的产氢量则随着 *HRT* 的降低而上升,但反应器内也出现越来越多的白色絮状物,最终当 *HRT* 降至 3 h 后,反应器内颗粒污泥开始解体,产氢性能下降。

成熟污泥颗粒剖开后可以观察到,在颗粒内部有孔洞(见图 2 中虚线位置),形成的孔洞有利于底物、代谢产物的输送和气体的释放。

取Ⅰ号反应器的成熟产氢污泥颗粒在扫描电镜下观察,发现产氢颗粒上的微生物主要是长杆菌和短杆菌(图 4)。反应器中剩余的少量絮状污泥结构则较松散,污泥中有大量的长杆菌和少量的球菌和丝状菌。

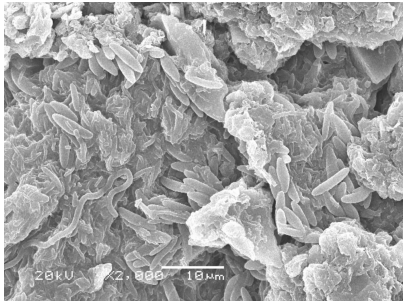


图 4 Ⅰ号反应器颗粒污泥内部

Fig.4 Inner granular sludge shape of reactor Ⅰ

Ⅱ反应器的成熟产氢颗粒污泥微生物从形态上分主要是杆菌和丝状菌,且丝状菌较多。分析认为,经热处理污泥启动过程中虽然产气量较大,但种泥微生物种类单一,不利于形成结构较为复杂的生物链和强度较大的颗粒污泥,丝状菌和长杆菌的大量出现为防止形成的颗粒污泥解体提供了条件(图 5)。

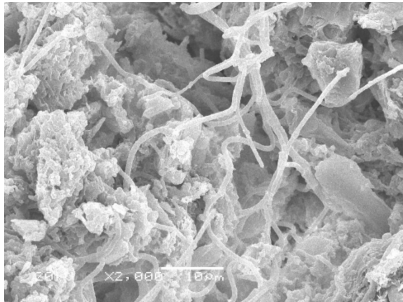


图 5 Ⅱ号反应器颗粒污泥内部形状

Fig.5 Inner granular sludge shape of reactor Ⅱ

比较 2 组反应器形成的颗粒污泥中的生物相可以发现,2 组反应器中形成的是明显不同的优势种群^[4],这说明初始条件对于最终形成的颗粒污泥性状及种群结构具有重要的影响和决定性的作用。

2.2 2 组反应器产生的液相末端产物比较

在反应器启动期间,Ⅰ号反应器和Ⅱ号反应器的产酸量都经历了先上升再下降,最终稳定的过程。其中Ⅰ号反应器在 *HRT* 从 24 h 降至 10 h 的过程中,各酸含量波动较大,但各组分平均含量无明显变化,乙酸、丁酸和丙酸含量平均值分别为 62%、25% 和 13%,推断此阶段的发酵类型为混合酸型发酵^[14],这是因为初期大量混合菌共同生长,没有形

成产氢发酵优势菌群所致。降低 HRT , 液相末端产物中乙酸含量出现大幅下降, 而丁酸含量大幅上升, 在 HRT 降为 8 h 后, 乙酸、丁酸和丙酸含量平均值为 52%、32% 和 8%。说明发酵类型向丁酸型发酵转变^[15]。继续降低 HRT , 乙酸含量继续缓慢下降, 丙酸含量大幅度下降, 而丁酸含量则一直在缓慢上升, 并最终达到一个相对稳定值。丙酸含量的下降说明反应器中正在形成具有较高产氢能力的产氢优势菌群^[16]。

相比较而言, II 号反应器在运行过程中各组分变化波动较小, 刚接种时丁酸、乙酸和丙酸含量分别为 47.5%、49.0% 和 3.5%, 随着 HRT 不断降低, 乙酸含量逐渐提高, 而丁酸含量不断降低, 当 HRT 减少至 10 h 后, 乙酸含量达到最大值 71%, 丁酸含量达到最小值 23%。继续降低 HRT , 乙酸含量开始下降, 丁酸含量开始上升, 当 HRT 降至 8 h 后, 乙酸、丁酸和丙酸的含量分别为 61%、33%、6%。在整个运行过程中, 丙酸含量一直很少, 推断是加热预处理抑制了产丙酸细菌的生长^[11]。而低丙酸含量的出水对后续甲烷化处理是有利的, 这为废水中有机物的充分能源化回收利用提供了条件(图 6)。

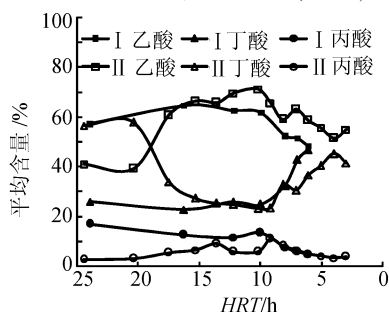


图 6 不同 HRT 条件下液相末端产物组分含量的变化情况

Fig. 6 Change of Liquid products at different HRT

2.3 反应器的产气量及产氢量比较

从整体上看, I 号反应器和 II 号反应器的产气量和产氢量都随 HRT 的降低而增高(图 7)。在启动阶段, I 号反应器具有较强的抗冲击负荷能力, HRT 由 24 h 降低到 8 h 的过程中, 虽然每个梯度都会因 HRT 降低使系统受到一定的负荷冲击, 但产气量和产氢量都未出现下降的现象, 反而在每个梯度的前 1~2 d 产气量和产氢量大幅上升, 之后迅速达到稳定状态。最终, I 号反应器在 HRT 为 7 h 时产气量和产氢量达到最大值 40.69 L/d 和 21.04 L/d。再继续降低 HRT , 反应器产气量和产氢量出现下降趋势。

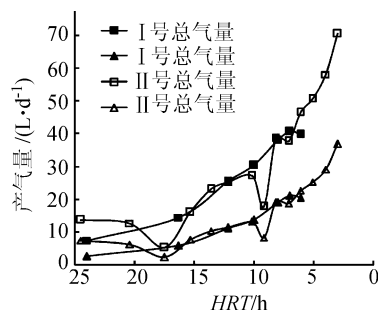


图 7 不同 HRT 条件下平均产气量变化

Fig. 7 Change of average gas production

而 II 号反应器在开始时产气量和产氢量都明显高于 I 号反应器, 但由于微生物菌群单一, 系统稳定性差, 所以在逐渐降低 HRT 的过程中, 反应器 2 次出现污泥上浮流失现象, 对产气量和产氢量都有明显影响。当 HRT 降至 7~8 h, 其产气量和产氢量与 I 号反应器相当。但再继续降低 HRT , 其产气量和产氢量大幅上升, 当 HRT 降至 3 h 后, 产气量和产氢量达到最大值 74.4 L/d 和 39.06 L/d, 在 $HRT = 3$ h 阶段后期, 反应器产气量和产氢量才出现下降趋势。

2.4 不同 HRT 条件下 COD 去除率比较

随着 HRT 的减小, 2 组反应器的 COD 去除率都呈现出先上升再下降的趋势, 当 $HRT = 8$ h 时达到最大平均 COD 去除率(图 8)。

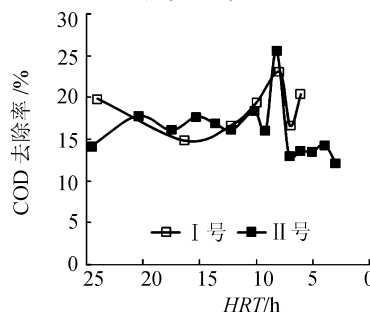


图 8 不同 HRT 条件下平均 COD 去除率

Fig. 8 Change of average removal rate

在启动阶段, I 号反应器的 COD 去除率在每个 HRT 梯度波动都较大, 而此阶段系统的酸总量波动也较大, 分析是未经过预处理的混合微生物进行种间协作以适应环境, 所以微生物状态较不稳定所致。 HRT 降为 8 h 后, COD 去除率大幅上升, 峰值时为 37%, 而后 COD 去除率下降并稳定在 19% 左右。继续降低 HRT , COD 去除率呈下降趋势, 说明该反应器在 HRT 为 8 h 时能够比较充分的发挥微生物降解代谢能力。

相比较而言,Ⅱ号反应器在启动阶段COD去除率波动较小,说明经热预处理后的微生物更容易适应产酸环境。当HRT降至8 h后,COD去除率大幅上升至35.93%,而后逐渐下降至16%左右。再继续降低HRT,COD去除率略有下降,但幅度不大。

3 结 论

1) 污泥热预处理对于产氢颗粒污泥的培养过程有明显的影响。在启动初期,污泥反应器的启动速度较接种原始污泥组更快,但经过热预处理的污泥微生物种类单一,稳定性差,易发生污泥上浮流失。但成功培养出颗粒污泥后,接种热预处理污泥组能承受更短的HRT,最大产氢量是接种原始污泥组的2倍。

2) 污泥热预处理对于产氢颗粒污泥内部微生物组成有明显影响。接种热预处理污泥组形成的产氢颗粒中微生物以杆状菌和丝状菌为主。而接种原始污泥组形成的产氢颗粒中微生物主要是长杆菌和短杆菌。

3) 污泥热预处理对于产氢颗粒污泥液相末端代谢产物有明显影响。接种热预处理污泥反应器和接种原始污泥反应器在启动期间产酸都经历了先上升再下降,到稳定的过程。但接种热预处理污泥组的变化过程波动较小,不利于产氢的液相产物丙酸含量也很低。

参考文献:

- [1] Mu Yang, Yu Hanqing. Biological hydrogen production in a UASB reactor with granules. I: physicochemical characteristics of hydrogen-producing granules[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 94(5): 980-987.
- [2] Fang H H P, Liu H, Zhang T. Characterization of a hydrogen-producing granular sludge[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 78(1): 44-52.
- [3] Qu Yuanyuan, Guo Wanqian, Ren Nanqi, et al. Influence of seed sludge on granulation of hydrogen-production sludge[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010, 42(6): 876-880. [曲媛媛, 郭婉茜, 任南琪, 等. 接种污泥对产氢颗粒污泥形成的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, 42(6): 876-880.]
- [4] Zhang Lusi, Guo Wanqian, Ding Jie, et al. Effects of an activated carbon carrier on formation of granular sludge and hydrogen production[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2010, 31(11): 1545-1548. [张露思, 郭婉茜, 丁杰, 等. 活性炭载体对颗粒污泥形成及产氢的影响[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2010, 31(11): 1545-1548.]
- [5] Li C L, Fang H H P. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, 37(1): 1-39.

- [6] Sang E O, Steven V G, Bruce E L. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(22): 5186-5190.
- [7] Li Yuyou, Chu Chunfeng, Dui Yangping. Bacterial community and process development for anaerobic hydrogen fermentation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(8): 1569-1588. [李玉友, 褚春风, 堆洋平. 厌氧发酵生物制氢微生物及工艺开发的研究进展[J]. 环境科学学报, 2009, 29(8): 1570-1588.]
- [8] Hu B, Chen B L. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3266-3273.
- [9] Zhou Qi, Zou Zhonghai, Xieli, et al. Seed sludge pretreatment for fermentative biohydrogen production[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2010, 38(7): 1029-1035. [周琪, 邹中海, 谢丽, 等. 生物厌氧产氢接种污泥的预处理研究进展[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2010, 38(7): 1029-1035.]
- [10] Bita B, George N, Dimitre K, et al. The effect of heat pretreatment temperature on fermentative hydrogen production using mixed cultures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(15): 4064-4073.
- [11] Li Jianzheng, Wang Shujing, Chang Sheng, et al. Effect of pretreatment temperature on fermentative hydrogen production from activated sludge[J]. Science & Technology Review, 2009, 27(12): 75-78. [李建政, 王淑静, 昌盛, 等. 活性污泥的热处理及其发酵产氢特性[J]. 科技导报, 2009, 27(12): 75-78.]
- [12] Wang Jianlong, Wan Wei. Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(12): 29-34.
- [13] Sompong O T, Poonsuk P, Nils K B. Evaluation of methods for preparing hydrogen-producing seed inocula under thermophilic condition by process performance and microbial community analysis[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 909-918.
- [14] Wang Na, Yang Tao, Han Jing. Present research situation and application prospect of hydrogen producing by biotechnology of anaerobic fermentation[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2008, 24(7): 454-456. [王娜, 杨涛, 韩静. 厌氧发酵生物制氢的研究进展及应用前景[J]. 农业资源与环境科学, 2008, 24(7): 454-456.]
- [15] Wang Yong, Ren Nanqi, Sun Yujiao. Analysis on the mechanism and capacity of two types of hydrogen production-ethanol fermentation and butyric acid fermentation[J]. Acta Energetica Sinica, 2002, 23(3): 366-373. [王勇, 任南琪, 孙寓姣. 乙醇型发酵与丁酸型发酵产氢机理及能力分析[J]. 太阳能学报, 2002, 23(3): 366-373.]
- [16] Li Jianzheng, Ren Nanqi, Qin Zhi. Hydrogen production rates of three typical anaerobic acidogenic fermentations from organic wastewater[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(2): 191-195. [李建政, 任南琪, 秦智. 有机废水产酸发酵典型类型的产氢能力[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(2): 191-195.]