

# 接种物预处理对泔脚发酵产氢的强化研究

尹洪军<sup>1</sup>, 蒲贵兵<sup>1,2</sup>, 孙可伟<sup>2</sup>

(1. 重庆市市政设计研究院, 重庆 400020;

2. 昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程研究中心, 昆明 650033)

**摘要:**采用经微波(850 W, 4 min) + pH9.0 预处理的泔脚为发酵底物, 以预处理的城市生活垃圾厌氧消化污泥为接种物, 考察了接种物的未预处理、热(80 ℃, 15 min)预处理、热(80 ℃, 15 min) + pH6.0 预处理对泔脚中温(36 ℃)批次发酵产氢的影响。(1) Gompertz 模型拟合结果表明: 3 个预处理方案的泔脚发酵产氢延迟时间  $\lambda$  分别为 7.68、5.06、2.04 h, 泔脚中挥发性固体最大比产氢率分别为 3.05、10.10、9.24 mL/g · h, 泔脚中挥发性固体产氢率分别为 43.54、167.10、161.93 mL/g, 生物气中氢气的最高体积含量分别为 18.4%、41.2%、47.2%。结合药剂的费用, 热(80 ℃, 15 min)预处理具有更大的产氢优越性。(2) 泔脚的发酵产氢过程也是一个酸化过程, 发酵产氢结束后, 3 个预处理方案的发酵产氢余物的 pH 值在 4.70~5.10, pH 值均有较大幅度的下降。

**关键词:** 厌氧消化污泥; 泔脚; 接种物; 批次发酵产氢; 预处理; 最大比产氢率; 产氢率

中图分类号: X705

文献标识码: A

## 0 引言

碳水化合物是发酵生物制氢的较优底物<sup>[1,2]</sup>, 利用各种富含碳水化合物的有机废物进行产氢研究是当今生物制氢领域的一个研究热点及主要发展方向。我国泔脚中碳水化合物含量达到 70% 以上, 顺应泔脚的酸化特性, 强化并促进泔脚的酸发酵过程的氢气生产, 进行氢气的清洁能源回收, 具有较好的基质条件和发展优势<sup>[3]</sup>。在混合培养的厌氧发酵产氢过程中, 消除“种间氢转移”即抑制和防止耗氢菌(如产甲烷菌)的生长至关重要。这可以通过产氢菌和耗氢菌的生理生化特性的差别来实现, 如降低 pH 值、缩短 HRT 及物理化学(酸、碱、热)预处理接种物等。笔者以经过微波(850 W, 4 min) + pH9.0 预处理的泔脚为发酵底物, 对泔脚的批次发酵产氢进行研究, 旨在探讨接种物的不同预处理方法对泔脚发酵产氢的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

实验原料泔脚(主要组分质量分数为 50%~70% 米饭、15%~30% 蔬菜、5%~15% 肉类、油脂及其它杂质)来自昆明理工大学莲花校区学生三

食堂, 经过人工分选出其中不利于发酵的辣椒、骨头、鱼刺、塑料袋、饮料瓶盖、蛋壳、筷子等及浮除法除油后, 主要组分变为 65%~75% 米饭、20%~25% 蔬菜、5%~10% 肉类, 其基本性质见表 1; 接种物为昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程研究中心城市生活垃圾厌氧消化实验室培养成熟的生活垃圾厌氧消化污泥(表 1)。

表 1 泔脚及厌氧消化污泥的基本性质

Table 1 The characteristics of food residue and anaerobic digcstive sludge

参数	含水率 $w_w/\%$	$w_{TS}/\%$	$w_{VS}/\%$	$w_{\text{总氮}}/\%$	pH	$m_C/m_N$	$\rho_{\text{总氮}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
泔脚	83.40	16.60	91.20	8.80	6.32	23.46:1	37.78
厌氧消化污泥	95.78	4.22	78.24	21.76	7.66	8.96:1	615.72

注: TS——总固体含量; VS——挥发性固体含量;  $m_C/m_N$  表示有机碳与总氮的质量比。

### 1.2 实验装置及分析方法

实验所用微波炉为家用微波炉(海尔 MP-2485EG 型)。

泔脚发酵产氢实验采用有效容积为 2 000 mL 的平底烧瓶作为反应器, 恒温水浴加热。(±1 ℃) 温度控制仪(TFD 型, 上海仪川仪表厂), 实验装置如图 1。采用排水法收集气体, 集气筒外表有刻度线, 其有效容积为 3 200 mL。气体收集装置的水为

收稿日期: 2008-09-19

作者简介: 尹洪军(1977-), 男, 吉林蛟河人, 工程师。研究方向: 水污染控制与资源化。

\* 通信联系人: 蒲贵兵, 工学硕士。研究方向: 环境污染控制与资源化。

5%稀硫酸酸化的饱和 NaCl 溶液(pH3.5 左右),其主要功能为截留生物气中大部分水蒸气,降低 CO<sub>2</sub> 的溶解度;保持厌氧反应器的稳定压力;水封作用。实验中根据集气筒浮出液面的刻度读数,乘以集气筒的横截面积,就可以得到发酵产生的生物气的体积。

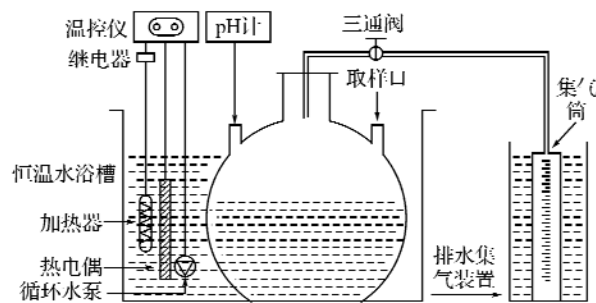


图1 泔脚发酵产氢实验装置

Fig. 1 The experiment equipment of the anaerobic fermentative biohydrogen production for food residues

泔脚的采样制样方法参照标准 CJ/T3039-95《城市生活垃圾采样与物理分析方法》及 HJ/T20-1998《工业固体废弃物采样制样技术规范》进行。

TS、VS 的测定采用烘干法;C/N 中 C 以 VS 估算(C=0.47VS),N 以凯氏测氮法测定<sup>[4]</sup>。

pH 值采用 PHB 5 型笔式数字 pH 计测定,每次使用前利用标准溶液进行校正。

生物气(Biogas)成分的测定采用 QF-1904 型气体分析仪(上海申立玻璃仪器有限公司)和气相色谱仪(TCD 检测器,不锈钢色谱柱,载气 N<sub>2</sub>,流速为 90 mL·min<sup>-1</sup>)测定。生物气产量少时采用气相色谱法测定。

总挥发性脂肪酸(VFA)采用蒸馏滴定法<sup>[4]</sup>(以乙酸计)测定;VFA 组分如乙酸、丙酸、丁酸等采用气相色谱仪(FID 检测器,不锈钢色谱柱,载气 N<sub>2</sub>,流速为 40 mL·min<sup>-1</sup>)测定。

### 1.3 实验方案

将厌氧消化污泥分别经未预处理、热(80℃, 15 min)预处理、热(80℃, 15 min) + 酸(此条件下,将厌氧消化污泥的 pH 调至 6.0)预处理 3 个预处理方案处理后,与经过微波(850 W, 4 min) + 碱(此条件下,将泔脚的 pH 调至 9.0 后再于微波作用下预处理)预处理的泔脚按 200 g 泔脚和 800 g 厌氧消化污泥进行配料,与 3 个反应器中进行中温(36±1)℃ 批次发酵产氢。另作 2 组平行实验,数据取其平均值。实验过程中用 4 mol/L KOH 及 2 mol/L HCl 进行所需 pH 值的调节。

### 1.4 数据处理

#### 1.4.1 累积产气量和产气速率的计算

实验采用排水集气法收集气体,故实验中累积产气体积的计算采用式(1)所示的方法。

$$V_{B,i} = V_{B,i-1} + (V_{G,i} - V_{G,i-1}) \quad (1)$$

式(1)中:V<sub>B,i</sub>、V<sub>B,i-1</sub>为第 i 次和(i-1)次测气时累积产气的体积, mL;

V<sub>G,i</sub>、V<sub>G,i-1</sub>为第 i 次和第(i-1)次测气时的排水的体积, mL。

而产气速率的计算采用式(2)所示的方法:

$$\text{产气速率} = \frac{V_{B,i} - V_{B,i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (2)$$

式(2)中:t<sub>i</sub>、t<sub>i-1</sub>为第 i 次和(i-1)次测气时的时间, h。

#### 1.4.2 累积产氢体积的计算

累积产氢体积的计算可采用式(3)的方法<sup>[6]</sup>:

$$V_{H,i} = V_{H,i-1} + C_{H,i}(V_{G,i} - V_{G,i-1}) + V_H(C_{H,i} - C_{H,i-1}) \quad (3)$$

式(3)中:V<sub>H,i</sub>、V<sub>H,i-1</sub>为第 i 次和(i-1)次测气时累积 H<sub>2</sub> 的体积, mL;

V<sub>H</sub>为反应器的顶空体积, mL;

C<sub>H,i</sub>、C<sub>H,i-1</sub>为第 i 次和(i-1)次测气时氢气的体积浓度, %;

V<sub>G,i</sub>、V<sub>G,i-1</sub>同前。

#### 1.4.3 产氢发酵数学模型及数据处理方法

对实验结果用改进的 Gompertz 模型<sup>[6-8]</sup>进行非线性拟合(式(4))并对产气数据进行式(5)~(7)的计算。用 CurveExpert 1.3 软件,进行非线性回归,求得 Gompertz 模型的动力学参数。

$$H = P \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4)$$

式(4)中:H 为累计产氢量, mL;

P 为最大产氢量, mL;

R<sub>m</sub> 为最大产氢速率, mL/h;

λ 为细菌产氢的延迟时间, h;

e 为自然对数, 2.718281828。

泔脚中挥发性固体最大比氢速率=

$$\frac{R_m}{\text{起始泔脚 VS 量}} (\text{mL/g} \cdot \text{h}) \quad (5)$$

泔脚中挥发性固体比产氢速率=

$$\frac{H}{\text{起始泔脚 VS 量} \times \text{时间 } t} (\text{mL/g} \cdot \text{h}) \quad (6)$$

泔脚中挥发性固体产氢率=

$$\frac{P}{\text{起始泔脚 VS 量}} (\text{mL/g}) \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 接种物预处理对泔脚发酵产气的影响

图2、图3分别为在80%的接种量下不同接种物

预处理发酵产氢的累积产气量、产气速率的变化曲线。

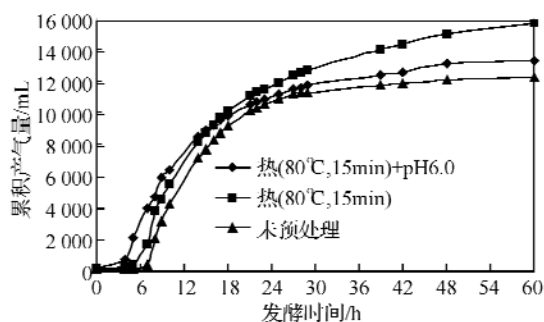


图 2 80%接种量下不同接种物预处理的累积产气量

Fig. 2 The cumulative biogas production of the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

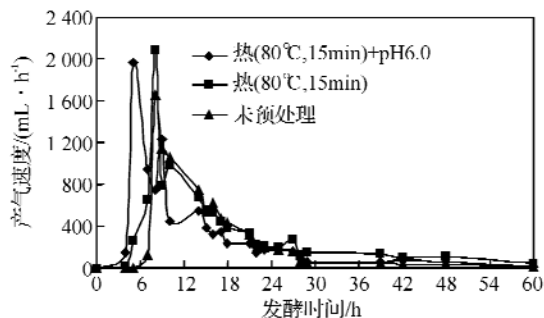


图 3 80%接种量下不同接种物预处理的产气速率

Fig. 3 The biogas production rate of the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

从图 2、图 3 可以看出:在本实验条件下的发酵过程中,与热(80℃, 15 min)预处理方案相比,热(80℃, 15 min)+pH6.0 预处理的累积产气量、产气速率均有所降低.这可能是由于加酸预处理使发酵的初始 pH 值更低而加强了其酸化过程所致.然而,未预处理的累积产气量却更低,这主要是由于接种物未预处理的泔脚的发酵过程表现出较大的产甲烷活性所致.

## 2.2 接种物预处理对泔脚发酵产氢的影响

接种物预处理对泔脚发酵产氢的影响见图 4~6. 图 4、图 5、图 6 分别为在 80% 的接种量下不同接种物预处理的泔脚发酵产氢的生物气中氢气的体积含量、累积产氢量、比产氢率变化曲线。

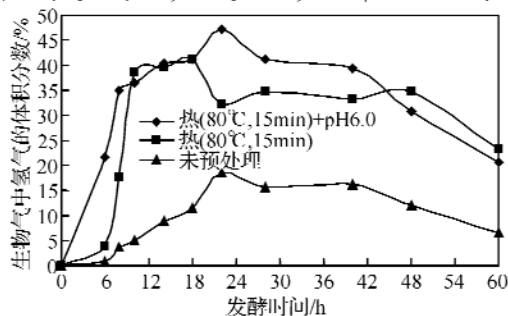


图 4 80%接种量下不同接种物预处理的产氢生物气中氢气的体积含量

Fig. 4 The hydrogen contents of biogas of the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

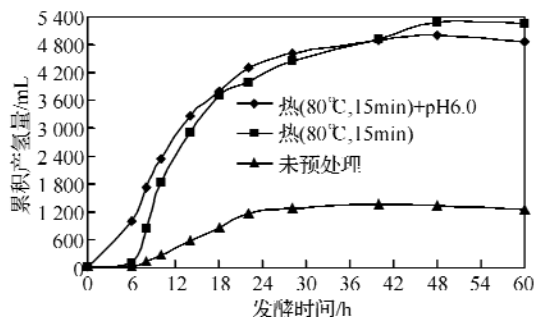


图 5 80%接种量下不同接种物预处理的累积产氢量

Fig. 5 The cumulative hydrogen production of the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

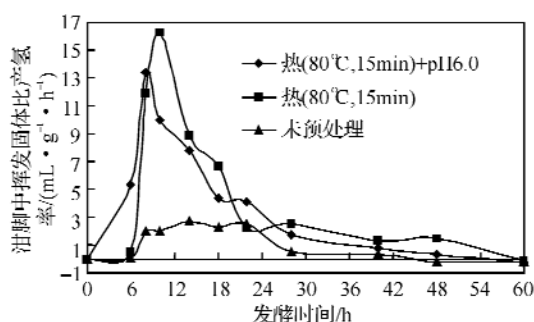


图 6 80%接种量下不同接种物预处理的比产氢率

Fig. 6 The specific hydrogen production rate of the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

从图 4~6 可以看出,在本实验条件下:a. 热(80℃, 15 min)处理及热(80℃, 15 min)+酸(pH6.0)处理污泥均能实现泔脚的发酵产氢.然而,热+酸处理并未表现出比单纯热处理更佳的产氢能力,这可能是由于加酸中和了接种物的碱度,当将其加入反应器后,该反应器具有更低的 pH 值缓冲能力而使其酸化加速,进而使其产氢能力降低.这与前面的累计产气及产气速率是一致的. b. 3 个预处理方案的产氢生物气中氢气的最高体积含量分别为:18.4%、41.2%、17.2%.

从图 5 也可以看出,在该实验条件下,泔脚的发酵产氢过程可以分成与微生物生长相一致的四个阶段:延迟期(0~8 h)、氢气指数增长期(8 h~24 h)、产氢稳定期(24 h~40 h)、氢气消耗期(40 h 后).

对图 5 用 CurveExpert 1.3 软件,进行非线性回归,可求得 Gompertz 模型的动力学参数如表 2 所示.

由图 2~6 及表 2 可以看出:在本实验条件下,a. 接种物的 80℃低温热处理能实现泔脚的发酵产氢<sup>[3]</sup>,比通常用的水封煮沸<sup>[4]</sup>更省能耗. b. 在

接种物的未预处理、热(80 ℃, 15 min)预处理、热(80 ℃, 15 min)+pH6.0 预处理 3 个预处理方案中,未预处理由于发酵过程中产甲烷而表现出极差的产氢能力,热(80 ℃, 15 min)预处理表现出较大的优越性。c. 从最大产氢量  $P$  或产氢率来讲,热(80 ℃, 15 min)预处理的  $P$  比热(80 ℃, 15 min)+pH6.0 预处理的提高了 3.19%。d. 然而,热(80 ℃, 15 min)预处理的延迟时间  $\lambda$  比热(80 ℃, 15 min)+pH6.0 预处理的有较大的延长,这可能是由于产氢过程是一个酸化过程,接种物用酸预处理使得产氢菌提前适宜了酸环境而使其  $\lambda$  缩短。e. 从最大产氢速率( $R_m$ )或最大比产氢速率来讲,热(80 ℃, 15 min)预处理的  $R_m$  比热(80 ℃, 15 min)+pH6.0 预处理的提高了 9.33%。

表 2 80%接种量下不同接种物预处理的发酵产氢动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of hydrogen production on the different inoculum pretreatment on inoculation volume at 80%

预处理方法	$P$ / mL	$R_m$ / (mL·h <sup>-1</sup> )	$\lambda$ /h	最大比产氢率/ (mL·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	产氢率/ (mL·g <sup>-1</sup> )	$R^2$
未预处理	1318.41	92.27	7.68	3.05	43.54	0.9938
热(80 ℃, 15 min)	5059.39	305.79	5.06	10.10	167.10	0.9806
热+pH6.0	4903.09	279.70	2.04	9.24	161.93	0.9966

注:表中单位 mL·g<sup>-1</sup> 指的是泔脚中单位质量挥发性固体所能产生的气体体积。

另外,加酸还会增加药剂的消耗而增加成本及影响发酵产氢余物的后续资源化利用。故城市生活垃圾厌氧消化污泥热(80 ℃, 15 min)预处理是强化泔脚发酵产氢的有效方法。

综上所述:接种物热(80 ℃, 15 min)预处理是强化泔脚发酵产氢的有效措施。

### 2.3 不同接种物预处理发酵前后的 pH 值变化

表 3 为不同的接种物预处理下泔脚发酵产氢前后的 pH 值变化。

表 3 接种物不同预处理下泔脚发酵前后的 pH 值

Table 3 The fermentative fore-and-aft pH of the the different inoculum pretreatment for food residuc

预处理方案	未预处理	热(80 ℃, 15 min)	热(80 ℃, 15 min)+pH6.0
发酵前	7.84	7.86	7.56
发酵后	5.12	4.92	4.46

由表 3 可以看出:发酵产氢结束后,3 个预处理方案的发酵产氢余物的 pH 值在 4.7~5.1 之间,其中:a. 热+pH6.0 预处理发酵产氢余物的

pH 值较低可能是加酸中和了接种物的部分碱度所致;b. 未预处理发酵液的 pH 值较高则是由于其中存在较大的产甲烷活性所致。

泔脚的发酵产氢过程会产生大量的 VFA,这些酸若不加处理会产生极大的环境污染。然而,研究表明:这些酸又可以被光合细菌利用而产生 H<sub>2</sub> 或被产甲烷菌利用产生 CH<sub>4</sub>,从而提高生物制氢系统的能源化能力。然而,相对产甲烷过程,光合产氢过程由于需要光能而难以控制。所以,利用厌氧生境中产氢菌与嗜氢菌的互营协作关系<sup>[9-10]</sup> 实现 VFA 的沼气化利用更具现实意义。

## 3 结 语

在 80%接种量下,接种物不同预处理方法对泔脚发酵产氢的影响实验表明:

a. Gompertz 模型拟合结果表明:接种物的未预处理、热(80 ℃, 15 min)预处理、热(80 ℃, 15 min)+pH6.0 预处理 3 个预处理方案中,结合药剂的费用,热(80 ℃, 15 min)预处理具有更大的产氢优越性。

b. 泔脚的发酵产氢过程也是一个酸化过程,发酵产氢结束后,3 个预处理方案的发酵产氢余物的 pH 值在 4.70~5.10, pH 值均有较大幅度的下降。

c. 接种物未预处理的发酵过程表现出较大的产甲烷活性。

参考文献:

- [1] Okamoto M, Milyahara T, Mizunno O, et al. Biological hydrogen potential of material characteristic of the organic fraction of municipals solid wastes[J]. War Sci Technol, 2000, 42(3): 25-32.
- [2] Logan B E, Oh S E, Kim L S, et al. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2530-2535.
- [3] 钱小青. 泔脚废物厌氧两相发酵工艺及其矿化垃圾协同生物产氢过程研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [4] 张记市. 城市生活垃圾厌氧消化的关键生态因子强化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [5] Logan B E, Oh S E I, Kim S, et al. Biological hydrogen production measurs in batch anaerobic respirometes[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2530-2535.
- [6] Sang-Hyoun Kim, Sun-Kee Han, Hang-Sik Shin. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge[J]. Int

- J Hydrogen Energy, 2004, 29: 1607-1616.
- [7] Lay J J. Biohydrogen generation of mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose [J]. Biotechnol Bioeng, 2001, 74 (4): 280-287.
- [8] Lee Y J, Miyahara T, Noike T. Effect of pH on microbial hydrogen fermentation [J]. Chem Technol Biotechnol, 2002, 77: 694-698.
- [9] Sung S H, Liu T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion [J]. Chemosphere, 2003, 53: 43-52.
- [10] 彭 晶, 王爱杰, 任南琪. 硫酸盐还原过程中氢分压的平衡与调节 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (10): 1288-1291.

## Intensive study of fermentative biohydrogen production for food residues by inoculum pretreatment

YIN Hong-jun<sup>1</sup>, PU Gui-bing<sup>1,2</sup>, SUN Ke-wei<sup>2</sup>

(1. Chongqing Municipal Engineering Design and Research Institute, Chongqing 400020, China;

2. National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650033, China)

**Abstract:** The batch fermentative hydrogen production at 36 °C from food residues with different pretreatment of anaerobic digested sludge of non pretreatment, preheated (80 °C, 15 min), preheated (80 °C, 15 min) and pH value at 6.0 were studied, and efficiency of fermentative hydrogen production was investigated. The results by Gompertz model show that: (1) the lag-phase time ( $\lambda$ ), the maximal specific hydrogen rate, the specific hydrogen potential and the maximal hydrogen contents of biogas of the four pretreatment are 7.68, 5.06, 2.04 h, 3.05, 10.10, 9.24 mL/gVS · h, 43.54, 167.10, 161.93 mL/gVS, 18.4%, 41.2%, 47.2%, respectively. Therefore, preheated (80 °C, 15 min) and pH value at 6.0 pretreatment can enhance hydrogen production. (2) The process of fermentative hydrogen production is an acidification process, so the pHI value is among 4.70 to 5.10 in the fermentative end products of the three pretreatments.

**Key words:** anaerobic digested sludge; food residues; inoculum; batch fermentative hydrogen production; pretreatment; maximal specific hydrogen rate; specific hydrogen potential

本文编辑: 萧 宁