

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.04.018

# 污泥厌氧发酵制氢研究进展

王园园<sup>1</sup>, 张光明<sup>1</sup>, 张盼月<sup>2</sup>, 杨光<sup>1</sup>, 宋欢<sup>1</sup>, 杨安琪<sup>1</sup>

(1. 中国人民大学环境学院, 北京 100872; 2. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 从产氢菌富集和基质污泥预处理两方面探讨不同预处理方式对产氢效能的影响。结果表明: 产氢菌富集最为常用的预处理是热处理, 其所占比例为 30%; 其次为酸、碱处理。基质污泥预处理中常用热、酸、碱、灭菌、酶等方法, 其中 55% 预处理方法采用物理预处理。污泥共消化产氢基质主要包括城市固体废弃物和农业固体废弃物, 其中, 餐厨垃圾作为有效共消化基质备受关注。最后对污泥厌氧发酵制氢的发展方向进行了展望。

**关键词:** 产氢菌; 基质污泥; 污泥预处理; 发酵制氢; 预处理; 共消化; 产氢效能

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2016)04-0109-08

## Research progress of hydrogen production through anaerobic fermentation of waste sludge

WANG Yuanyuan<sup>1</sup>, ZHANG Guangming<sup>1</sup>, ZHANG Panyue<sup>2</sup>, YANG Guang<sup>1</sup>, SONG Huan<sup>1</sup>, YANG Anqi<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The efficiency of hydrogen production with different pretreatments of enriching hydrogen-producing bacteria and substrate sludge are discussed. The results show that heat treatment is the most commonly used method to enrich hydrogen-producing bacteria, accounting for 30% of all the pretreatment methods, followed by the acid and alkali pretreatments. The commonly used methods for pretreatment of substrate sludge include the heat, acid, alkali, sterilization, and enzyme treatments, 55% of which are physical pretreatment methods. Co-digestion substrates of sludge for hydrogen production mainly include municipal solid waste and agricultural solid waste, in which the food waste is an effective co-digestion substrate, attracting much attention. Some suggestions and prospects are proposed for hydrogen production through anaerobic fermentation of waste sludge.

**Key words:** hydrogen-producing bacteria; substrate sludge; sludge pretreatment; fermentative hydrogen production; pretreatment; co-digestion; hydrogen production efficiency

随着工业化和城市化进程的加快, 污水产生量增多, 剩余污泥产生量也在迅速增加, 截至 2014 年, 全国剩余污泥产生量已达到 3 359 万 t<sup>[1]</sup>。污泥中含有毒有害物质, 如果处理处置不当, 将会污染水体、土壤和大气等周围环境, 造成二次污染。因此, 污泥的处理处置问题亟待解决<sup>[2-4]</sup>。污泥干基热值范围为 5 844 ~ 19 303 kJ/kg, 因此, 污泥可作为资源

进行利用<sup>[5]</sup>。厌氧发酵制氢是污泥处理处置方法之一, 其主要包括水解、酸化、产氢产乙酸 3 个阶段。污泥在产氢微生物作用下, 最终产生氢气、挥发性脂肪酸、二氧化碳等化合物。而氢气作为清洁能源, 具有较高的热值, 最高为 3 042 cal/m<sup>3</sup>, 为普通汽油的 3 倍, 并且热转化率高, 是替代化石燃料的理想能源。因此, 污泥制氢不仅可以实现污泥减量化、稳定

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(14XNLQO)

作者简介: 王园园(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为污泥资源化、减量化。E-mail: 18700808817@163.com

通信作者: 张光明, 教授。E-mail: zgm@ruc.edu.cn

化,同时可以生产清洁能源,具有很大发展潜力<sup>[6]</sup>。

然而产氢量低一直是制约污泥厌氧发酵制氢的重要因素。为了提高产氢效率,目前研究主要集中在产氢菌富集、基质污泥预处理及污泥与其他基质共消化产氢方面。产氢菌富集主要是污泥作为接种物产氢时,通过对污泥采用一定预处理方法,抑制嗜氢菌和产甲烷菌活性,提高产氢菌的活性,从而提高产氢量<sup>[7-8]</sup>。污泥厌氧产氢过程水解是污泥发酵产氢的限速步骤,因此在以污泥为基质时,采用预处理方法可提高溶解性有机物浓度,进而提高产氢效率<sup>[9]</sup>。此外,污泥与其他基质联合产氢,可改善系统碳氮比等,有效提高氢气产量。目前已对产氢菌富集、基质污泥预处理及与其他基质共消化进行大量研究,但是对不同预处理方法以及共消化促进污泥产氢未进行全面梳理总结,缺乏相关综述。笔者针对不同预处理方法对污泥产氢效果的影响进行对比、分析,同时对污泥共消化基质种类及不同种类基质对污泥厌氧发酵产氢的影响进行总结、分析,以期以后的研究提供理论基础。

## 1 产氢菌富集

污泥不仅含有产氢菌而且含有嗜氢菌,梭菌属是常见的产氢菌,可以形成芽孢,抵挡热处理、酸碱处理及化学试剂的破坏作用。因此,污泥作为接种物时,通过预处理方法可有效抑制嗜氢菌活性、富集产氢菌,提高产氢速率<sup>[7]</sup>。目前产氢菌富集研究中各预处理方法所占比例如图1所示。热处理操作简单,易筛选产氢菌,应用最广泛,其所占比例为30%。其次为酸、碱处理,酸、碱处理可以筛选产氢菌,但是容易腐蚀反应器,不利于反应系统长期的稳定进行。此外,添加化学试剂也有所应用。化学试剂如氯仿等,可以直接抑制产甲烷菌活性,但是化学试剂可能造成污泥的二次污染,危害人体健康。

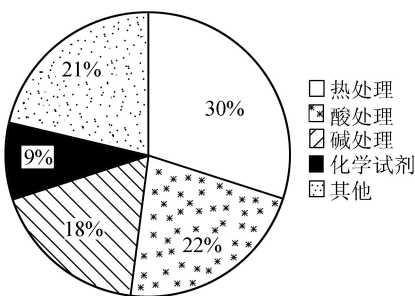


图1 产氢菌富集各预处理方法所占比例

### 1.1 热处理

热处理可以杀灭甲烷菌,而产氢菌在高温条件下产生芽孢,可以避免失去活性,提高产氢能力,从而提高产氢量<sup>[10]</sup>。热处理较适宜的温度为60~

121℃。Lin等<sup>[9,11]</sup>研究采用热处理,氢气转化率达到60%。Baghchehsaraee等<sup>[12]</sup>研究表明,利用热处理产氢量可提高4.35倍,同时,Zhang等<sup>[13]</sup>采用热处理对污泥进行预处理,产氢量提高了32%。此外,热处理对氢气含量也有一定改善,氢气含量达到54%<sup>[14]</sup>。热处理不仅可以提高产氢菌活性,同时也会影响其他微生物活动,郭婉茜等<sup>[15]</sup>研究表明,热处理可以提高产酸微生物活性,提高10%~32%的酸化率,同时产氢量提高1.69~1.82倍。但是Kim等<sup>[16]</sup>研究表明,未经热处理获得的产氢量高于经过热处理的产氢量,其原因可能是热处理使得微生物多样性降低。热处理接种污泥中微生物群落复杂多样,对产氢的影响也有不同。整体来说,热处理可作为接种污泥预处理的最佳方法。

### 1.2 酸和碱处理

酸和碱预处理方法对污泥可以起到杀菌作用,从而对产氢菌进行筛选。酸性预处理pH值一般为3~4,碱性预处理pH值一般为9~14,最佳预处理时间在24h左右。刘旭东等<sup>[17]</sup>研究酸预处理最佳pH值和处理时间,结果表明不同pH的污泥产氢能力效果从大到小为:pH=3,pH=4,pH=5,pH=2。pH太低或者处理时间太短时都不能抑制嗜氢菌和产甲烷菌,但是pH值较高或者处理时间太长时,可能将产氢菌杀死,不利于产氢。Penteado等<sup>[18]</sup>研究表明,酸预处理使反应体系更加稳定,是提高生物产氢的最佳方式。Lin等<sup>[19]</sup>用碱预处理接种泥,在连续流搅拌槽式反应器(CSTR)内厌氧发酵产氢,当水力停留时间降低时梭状芽孢杆菌为主导产氢菌,有利于产氢,且最大的氢气转化率为43.8%。Zhu等<sup>[20]</sup>研究表明,碱预处理没有完全抑制产甲烷菌活性,但是能显著提高产氢菌活性,提高氢气产量,氢气转化率达到76.5%。此外,Yin等<sup>[21]</sup>研究采用酸、碱方法进行预处理,氢气产量分别提高125%和27.2%。Chang等<sup>[22]</sup>研究表明,接种泥经过酸、碱预处理后,两种预处理系统发酵类型均为丁酸型发酵,有利于氢气的产生。可见,酸、碱预处理可以提高产氢效果,但是不同预处理方法对氢气转化率的影响没有统一的结果。

### 1.3 化学试剂

添加化学试剂可以抑制嗜氢菌和产甲烷菌活性,从而提高氢气产量。目前主要的化学试剂有氯仿、二溴乙烷磺酸钠、碘丙烷等。不同化学试剂对产氢效果的影响尚无统一结论,有研究发现添加化学试剂可以有效抑制甲烷菌活性,提高产氢量。Hu等<sup>[23]</sup>研究表明,氯仿预处理产氢效果高于酸、碱预处理,甲烷菌对氯仿有较强的敏感性,在氯仿浓度较低条件下可以被完全抑制。Liang等<sup>[24]</sup>研究表明,

氯仿预处理下氢气转化率较低,仅为 0.125%。同样,沈良等<sup>[10]</sup>发现氯仿预处理氢气和氢气含量分别为 38.5 mL/g 葡萄糖、22.46%,产氢量相对其他预处理低。氯仿预处理产氢效果不佳,原因可能是氯仿有一定毒性,产氢菌活性受到影响。Chang 等<sup>[22]</sup>研究中添加二溴乙烷磺酸钠,产氢量降低,可能是二溴乙烷磺酸钠抑制了产氢菌活性。而在 Zhu 等<sup>[20]</sup>的研究中,二溴乙烷磺酸钠预处理和碘丙烷预处理可以有效地抑制甲烷菌活性,但是对于氢气产量影响不大。但 Mohan 等<sup>[25]</sup>研究指出,二溴乙烷磺酸钠预处理为最佳的预处理方法,与 Chang 等<sup>[22]</sup>研究相矛盾。总之,添加化学试剂处理相对于酸、碱、热预处理有一定缺陷,对产氢菌活性可能有一定影响,可能导致产氢量降低。

## 2 基质污泥预处理

污泥厌氧产氢过程中微生物细胞的水解是限制产氢速率和产氢量的主要因素。为提高污泥产氢效率,需要破坏污泥微生物细胞结构,使得有机物充分释放出来<sup>[26]</sup>。基质污泥的不同预处理方式主要有 4 种:物理预处理、化学预处理、生物预处理和联合预处理。各种预处理所占比例如图 2 所示,其中 55% 方法采用物理预处理。表 1 总结了各种预处理方法对污泥产氢率的影响。

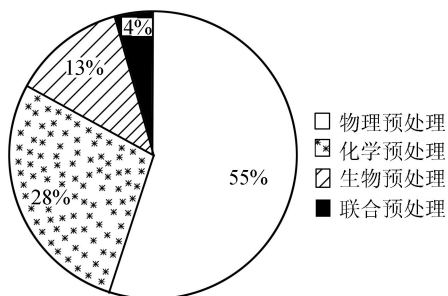


图 2 基质污泥各预处理方法所占比例

### 2.1 物理预处理

物理预处理方法主要有灭菌、微波、超声、热处理。这些预处理方法可以提高水解速率和破坏污泥细胞结构,提高产氢量。Guo 等<sup>[27]</sup>研究采用灭菌、微波和超声 3 种方法对污泥进行预处理,3 种预处理方法均可以促进溶解性化学需氧量(SCOD)、蛋白质、多糖的释放。灭菌预处理获得最佳产氢量是 15.02 mL/g 总化学需氧量(TCOD),这一研究结果同谢波等<sup>[28]</sup>的研究一致。另外,热处理作为污泥预处理的一种方法,可以破坏污泥絮体结构。陆源等<sup>[29]</sup>和陈文花等<sup>[30]</sup>研究均表明热处理在 75℃、处理 10 min 时对污泥有一定的融胞作用,促进蛋白质和多糖的水解,提高氢气产量。此外,陈文花等<sup>[30]</sup>

还发现热处理之后的氢气产量为原泥的 19 倍,并且溶解性蛋白质和多糖为原泥的 6.4~8.9 倍和 1.6~7.9 倍。以污泥为基质进行预处理时,除了灭菌处理、热处理之外,微波预处理同样可以促进污泥产氢,Thungklin 等<sup>[31]</sup>研究表明,微波预处理产氢量可以提高 69 倍。

### 2.2 化学预处理

目前化学预处理最常用的方法是酸、碱预处理。酸、碱预处理可以促进污泥胞外聚合物、细胞壁和细胞内大分子物质水解,并且碱预处理可以与污泥菌体细胞膜发生皂化反应,从而破坏菌体细胞膜,提高溶解性有机物浓度,进而提高产氢量<sup>[32]</sup>。肖本益等<sup>[33]</sup>研究污泥经过碱处理之后,在无接种物的条件下,可以稳定产氢,产氢量为 14.4 mL/g 挥发固体物质(VS),而未经碱处理的污泥几乎不产氢。Assawamongkholsiri 等<sup>[34]</sup>研究酸预处理对活性污泥厌氧产氢的影响,接种物为厌氧消化污泥,研究表明酸处理后产氢量 481 mL/L,提高了 6.29 倍。另外,现有研究中光催化也被用于处理污泥,光催化可以将有毒物质氧化,同时降低污泥中有毒物质浓度,并且经济性较好<sup>[35]</sup>。Liu 等<sup>[36]</sup>研究证明,光催化可有效地促进氢气产量,氢气产量达到 211 mL/L,相比未预处理的提高了 120%。

### 2.3 生物预处理

相比于物理预处理、化学预处理方法,生物预处理方法应用较少。目前生物预处理方法常用的有嗜热酶法和外加淀粉酶,可以有效促进溶解性有机物浓度,提高产氢量。郑禾山<sup>[37]</sup>采用嗜热酶法和低强度超声联合处理污泥,结果表明嗜热酶处理可有效促进可溶性物质的释放,SCOD 提高了 3.52 倍,且产氢量提高 48.6%。潘维等<sup>[38]</sup>研究采用 *Enterococcus* sp. LG1 为接种菌,在外加淀粉酶作用下,污泥 SCOD/TCOD 的比值从 6.36% 增加到 30.93%,且产氢量达到了 13.92 mL/g,为对照的 2.83 倍。且可溶性多糖的利用率达到了 62.87%,表明其为厌氧发酵中主要的营养物质。

### 2.4 联合预处理

联合预处理也是目前研究中应用较多的预处理方法,其可以利用各个预处理优势,最大限度地提高产氢量,同时降低成本<sup>[39]</sup>。目前,联合预处理有多种组合方式,物理预处理、化学预处理、生物预处理之间可以相互组合,达到提高产氢的目的。Yang 等<sup>[40]</sup>研究采用超声和臭氧联合的方法处理污泥,结果表明联合预处理较单独处理,污泥降解率提高 15%~40%,产氢量为 9.28 mL/g 干污泥(DS),提高了 6.86 倍。

表 1 基质污泥预处理产氢情况

接种物	基质	预处理	操作条件	效果	参考文献
<i>Pseudomonas</i> sp. GZ1	剩余污泥	灭菌 121℃, 20 min	序批式 35℃ 125 r/min	每克 TCOD 中 15.02 mL H <sub>2</sub>	[27]
<i>Pseudomonas</i> sp. GL1	剩余污泥	灭菌 121℃, 30min	序批式 (35±1)℃ 120 ~ 140 r/min	每克 VS 中 30.07 mL H <sub>2</sub> SCOD 从 42 ~ 366 mg/L 增加到 2 840 mg/L 氢气含量 81.45%	[28]
-	剩余污泥	热处理 75℃, 10 min	序批式 (35±1)℃	每克 VS 中 3.49 mL H <sub>2</sub>	[29]
-	剩余污泥	热处理 75℃, 10 min	序批式 (35±1)℃	可溶性蛋白质浓度提高 6.4 ~ 8.9 倍 可溶性多糖浓度提高 1.6 ~ 7.9 倍 氢气产量提高 19 倍	[30]
<i>E. aerogenes</i>	剩余污泥	微波 850W, 3 min	序批式 37℃ 50 r/min pH=5.5	SCOD 从 30.12 g/L 增加到 33.42 g/L 每克 TCOD 氢气产量由 0.18 增加到 12.77 mL, 提高 69 倍	[31]
-	剩余污泥	碱处理 pH=12, 12h	序批式 (37±1)℃ pH=11 140 ~ 150 r/min	每克 VS 中 14.4 mL H <sub>2</sub>	[33]
厌氧消化污泥	剩余污泥	酸处理 5 g/LHCl, 6 h	序批式 (30±2)℃ pH=5.5 150 r/min	每克 COD <sup>①</sup> 中 42.72 mL H <sub>2</sub> 481 mL/L 氢气产量提高 6.29 倍	[34]
厌氧消化污泥	剩余污泥	光催化 TiO <sub>2</sub> : 3 g/L UV: 1.5 mW/cm <sup>2</sup> , 6 h	序批式 55℃	211 mL/L 氢气产量提高 120% VS 去除 42.4%	[36]
厌氧污泥	剩余污泥	嗜热酶、超声 嗜热酶 6 h 0.1219 W/mL	序批式 55℃ 140 ~ 150 r/min	SCOD 为原泥的 3.52 倍 氢气产量提高 48.6%	[37]
<i>Enterococcus</i> sp. LG1	剩余污泥	淀粉酶 60 mg/g, 60℃	序批式 (35±1)℃ 120 ~ 130 r/min	SCOD/TCOD 从 6.36% 提高到 30.928% 13.92 mL/g 氢气产量为对照的 2.834 倍	[38]
热处理剩余 污泥	剩余污泥	臭氧、超声联合 每克 DS 中 0.158 g O <sub>3</sub> 1.423 W/mL	序批式 (35±1)℃ 130 ~ 140 r/min	每克 DS 中 9.28 mL H <sub>2</sub> 氢气产量提高 6.86 倍 基质降解率提高了 15% ~ 40%	[40]

注:①化学需氧量。

### 3 污泥共消化

污泥单独厌氧发酵产氢时,其生物降解能力和产氢量比较低。但是当污泥与基质共消化时可以提高整个厌氧发酵系统碳氮比,稀释污泥中潜在的有毒物质,有利于提高微生物活性,提高产氢量<sup>[41]</sup>。图 3 为目前研究中污泥共消化基质种类及研究文献数量。污泥共消化产氢的基质主要分为 2 类:第一类为城市固体废弃物,其中主要是餐厨垃圾;第二类

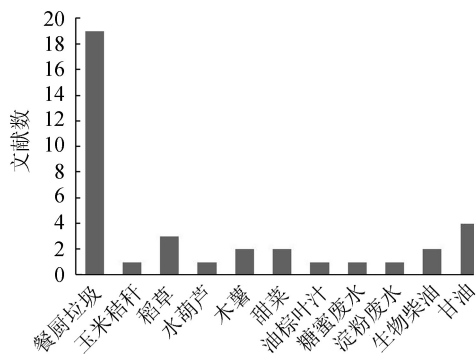


图 3 污泥共消化基质研究情况

为农业固体废弃物,如稻草、木薯等。除此之外,工业生产中产生的废弃物如甘油、生物柴油等均可以作为共消化基质。不同混合基质和操作条件下,污泥共消化产气效果也不同(表 2)。

#### 3.1 城市固体废弃物

餐厨垃圾中富含淀粉、蛋白质、脂肪等营养物质,在水解过程中会产生较高浓度的挥发性脂肪酸,有利于产氢菌进一步产生氢气。并且,含氮量高的污泥与含氮量低的餐厨垃圾联合产氢,可以调节发酵系统碳氮比,提高产氢量,所以餐厨垃圾成为主要的共消化基质<sup>[42-45]</sup>。Sreelaor 等<sup>[46]</sup>研究表明餐厨垃圾与污泥体积比为 6.5 : 1 时,碳氮比为 33.14,获得最大产氢量 102.63 mL/g 挥发悬浮固体物质(VSS)。Zhu 等<sup>[44]</sup>研究餐厨垃圾与混合污泥进行共消化产氢,结果表明餐厨垃圾和混合污泥 1 : 1 混合时,获得最大产氢量 112 mL/g VS,这主要是由于两者混合使得系统 pH 处于 5.5 ~ 6 之间,有利于产氢菌产氢。Kim 等<sup>[47]</sup>研究采用餐厨垃圾与污泥联合产氢,结果证明污泥补充了额外的氮源,提高了系统

表2 污泥共消化产氢分析

接种物	基质	混合比例	操作条件	效果	参考文献
厌氧消化污泥	餐厨垃圾: 污泥	1 : 1 (v/v <sup>①</sup> )	序批式 35℃ 250 r/min pH=7.0	每克 VS 中 112 mL H <sub>2</sub>	[44]
厌氧消化污泥	餐厨垃圾: 污泥	1 : 1 (w/w <sup>②</sup> )	序批式 37℃ pH=5.5	每克 VS 中 64.48 mL H <sub>2</sub>	[45]
厌氧消化污泥	餐厨垃圾: 污泥	6.5 : 1 (v/v)	序批式 (30±2)℃ 150 r/min 碳氮比为 33.14	每克 VSS 中 102.63 mL H <sub>2</sub> 每克 VSS 中 59.62 mL/h	[46]
-	餐厨垃圾: 污泥	10 : 1 (COD/COD)	序批式 pH=8.0 (35±1)℃	(2.11 ± 0.20) mol/mol 己糖	[47]
-	餐厨垃圾: 污泥	4 : 1 (w/w)	序批式 (37±1)℃ 120 r/min	每克 VS 中 72.9 mL H <sub>2</sub> VS 去除率 34%	[48]
厌氧消化污泥	木薯: 污泥	7 : 1 (VS/VS)	序批式 60℃ 120 r/min	每克 VS 中 57.8 mL H <sub>2</sub> 氢气产量提 高46% 多糖降解率 75%	[51]
厌氧消化污泥	木薯: 污泥	3 : 1 (VS/VS)	连续式 60℃ 120 r/min	每克 TS <sup>③</sup> 中 74 mL H <sub>2</sub>	[52]
热处理剩余污泥	稻草: 污泥	-	序批式 55℃ pH=7.0 碳氮比为25	每克 VS 中 16.58 mL H <sub>2</sub>	[16]
厌氧消化污泥	甘油: 污泥	-	序批式 (35±2)℃ 150 r/min	每小时 30.69 mL/L	[53]
厌氧消化污泥	甘油: 污泥	-	半连续 CSTR 7.82 g COD/L	每克 COD 中 26 mL H <sub>2</sub>	[54]
热处理剩余污泥	淀粉: 污泥	-	序批式 (37±1)℃ 120 r/min pH=8.0 多糖/蛋白质=5	每克 COD 中 100.6 mL H <sub>2</sub> 污泥降解率 38.2% 多糖降解率 74.4% 蛋白质降解 率39.4%	[55]

注:① 体积比;② 质量比;③ 总固体物质。

缓冲能力,并且污泥影响了餐厨垃圾蛋白质的降解,两者混合发酵产氢具有协同作用。此外,研究结果表明,污泥中含有 Fe、Ca 两种金属有利于共消化产氢。袁雨珍<sup>[48]</sup> 研究结果表明适宜的混合比和初始 pH 能够提高微生物厌氧发酵产氢效果。餐厨垃圾与剩余污泥之比为 4 : 1,初始 pH 值为 9.0 时,产氢效果最好,产氢量为 72.9 mL/g VS。因此,综合研究结果表明,餐厨垃圾和污泥共消化可以使系统稳定,在不同混合比条件下,通过调节碳氮比、pH 值等适宜条件,可使产氢量达到最大。

### 3.2 农业固体废弃物

农业固体废弃物在元素组成上 C、H、O 3 种元

素含量达到 65% ~ 90%,而且其化学组成中主要含有纤维素、半纤维素、淀粉等物质<sup>[49]</sup>。Cheng 等<sup>[50]</sup> 研究表明纤维素可以作为混合或者纯产氢菌的良好产氢基质,进行厌氧发酵产氢。目前,污泥与木薯、稻草等共消化产氢成为研究热点。Wang 等<sup>[51-52]</sup> 研究表明木薯和污泥联合厌氧发酵产氢,可以提高系统水解和酸化性能,提高产氢量,另外还可以提高 pH 缓冲性能。同时 Kim 等<sup>[16]</sup> 研究表明污泥与稻草共消化产氢最佳的碳氮比为 25,且系统 pH 维持在 4.5 ~ 5.0,该 pH 条件下产氢菌活性较高,利于产氢。

### 3.3 其他基质

污泥也可与工业废弃物共消化产氢,如污泥与甘油联合产氢<sup>[53]</sup>。Rivero 等<sup>[54]</sup> 研究表明,污泥与甘油共消化产氢,总的能量转化效率可达 95.79%,高于各个基质单独产氢的能量转化效率。Chen 等<sup>[55]</sup> 研究污泥与淀粉共消化产氢,结果表明多糖与蛋白质之比为 5.0 时,产氢量最高,达到 100.6 mL/g COD,并且污泥降解率为 38.2%。

## 4 结论与建议

本文总结了污泥预处理对产氢的影响,包括产氢菌富集和基质污泥预处理两方面,同时分析了污泥共消化基质种类对产氢影响的研究现状。分析结果表明,产氢菌富集最常用的预处理方法为热处理,其所占比例为 30%,其次为酸、碱处理。热、酸、碱预处理均可有效抑制嗜氢菌活性,提高产氢菌活性。相对热、酸、碱预处理来说,化学试剂预处理不利于基质产氢。基质污泥预处理中应用最为广泛的为物理预处理,其所占比例为 55%。基质污泥预处理中灭菌、热、酸、碱、酶等预处理方法均可以有效地提高产氢效率。此外,污泥与其他基质共消化也可达到提高产氢效率的目的。目前共消化基质主要为城市固体废弃物和农业固体废弃物,其中餐厨垃圾占主导。

目前不同预处理方法对污泥产氢的影响一般用基质降解率、氢气转化率、氢气产量等指标进行评价,但仅利用这些指标无法直接比较各预处理方法的产氢效果。因此,需要建立更为全面的评价指标,来准确分析不同预处理方法对产氢效果的影响及其实用性。近年来污泥共消化产氢逐渐成为研究的热点,共消化基质种类可进一步扩大,如农业固体废弃物中玉米、小麦等植物秸秆,工业生产中产生的富含有机物的废弃物等均可作为共消化基质,并且共消化产氢机制仍需要进一步探究。

## 参考文献:

- [ 1 ] 覃文圣. 污泥处理行业迎来发展机遇[N]. 中国环境报,2014-02-11(012).
- [ 2 ] 宋秀兰,周美娜. 污泥预处理技术的研究现状与前景[J]. 水资源保护,2011,27(6):70-74. (SONG Xiulan, ZHOU Meina. Research progress and prospect of sludge pretreatment technology[J]. Water Resources Protection, 2011,27(6):70-74. (in Chinese))
- [ 3 ] YANG G, ZHANG P, ZHANG G, et al. Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2015, 192:126-130.
- [ 4 ] YANG G, ZHANG G, WANG H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. Water Research, 2015, 78:60-73.
- [ 5 ] 蔡璐,陈同斌,高定,等. 中国大中型城市的城市污泥热值分析[J]. 中国给水排水,2010(15):106-108. (CAN Lu, CHEN Tongbin, GAO Ding, et al. Investigation on calorific value of sewage sludges in large and middle cities of China[J]. China Water and Wastewater, 2010(15):106-108. (in Chinese))
- [ 6 ] SINGH L, WAHID Z A. Methods for enhancing biohydrogen production from biological process;a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2015,21:70-80.
- [ 7 ] 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. (ZHOU Qi, ZOU Zhonghai, XIE Li, et al. Seed sludge pretreatment for fermentative biohydrogen [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2010,38(7):1029-1035. (in Chinese))
- [ 8 ] GUO L, LU M, LI Q, et al. A comparison of different pretreatments on hydrogen fermentation from waste sludge by fluorescence excitation-emission matrix with regional integration analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2015,40(1):197-208.
- [ 9 ] LIN C Y, LAY C H. Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(1):41-45.
- [ 10 ] 沈良,严群,阮文权,等. 不同预处理方式对颗粒污泥厌氧发酵产氢性能的影响[J]. 太阳能学报,2009,30(4):532-537. (SHEN Liang, YAN Qun, RUAN Wenquan, et al. Comparative research on the effects of different pretreatment methods on the hydrogen-producing performance of granular sludge[J]. Acta Energetica Solaris Sinica,2009,30(4):532-537. (in Chinese))
- [ 11 ] CHANG F Y, LIN C Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2004,29(1):33-39.
- [ 12 ] BAGHCHEHSARAEE B, NAKHLA G, KARAMANEV D, 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.
- [ 13 ] ZHANG K, REN N Q, WANG A J. Enhanced biohydrogen production from corn stover hydrolyzate by pretreatment of two typical seed sludges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27):14653-14662.
- [ 14 ] 许之扬,严群,阮文权,等. 不同预处理对颗粒污泥利用厨余物产氢性能的影响[J]. 安徽农业科学,2008,36(5):2002-2004. (XU Zhiyang, YAN Qun, RUAN Wenquan, et al. Comparative research on the effects of different pretreatment methods on the hydrogen-producing performance of granular sludge by utilizing kitchen waste [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2008, 36(5):2002-2004. (in Chinese))
- [ 15 ] 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. Comparative study of influence of inoculating sludge with different pre-treatments on start-up process in EGSB bio-hydrogen producing reactor [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(5):1283-1287. (in Chinese))
- [ 16 ] KIM M, YANG Y, MORIKAWA-SAKURA M S, et al. Hydrogen production by anaerobic co-digestion of rice straw and sewage sludge [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4):3142-3149.
- [ 17 ] 刘旭东,黄莹. 酸性预处理污泥对厌氧生物制氢的影响[J]. 环保科技,2011,17(1):25-27,31. (LIU Xudong, HUANG Ying. Impacts of acid pretreated municipal sludge on anaerobic bio-hydrogen production[J]. Environmental Protection and Technology, 2011, 17(1):25-27, 31. (in Chinese))
- [ 18 ] PENTEADO E D, LAZARO C Z, SAKAMOTO I K, et al. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen production in packed-bed anaerobic reactors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14):6137-6145.
- [ 19 ] LIN C Y, LEE C Y, TSENG I C, et al. Biohydrogen production from sucrose using base-enriched anaerobic mixed microflora[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(4):915-919.
- [ 20 ] ZHU H, BELAND M. Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(14):1980-1988.
- [ 21 ] YIN Y, HU J, WANG J. Enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge by different pretreatment

- methods[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39(25):13550-13556.
- [22] CHANG S, LI J Z, LIU F. Evaluation of different pretreatment methods for preparing hydrogen-producing seed inocula from waste activated sludge[J]. Renewable Energy,2011,36(5):1517-1522.
- [23] HU B, CHEN S. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(15):3266-3273.
- [24] LIANG T M, CHENG S S, WU K L. Behavioral study on hydrogen fermentation reactor installed with silicone rubber membrane [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy,2002,27(11):1157-1165.
- [25] MOHAN S V, BABU V L, SARMA P N. Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate [ J ]. Bioresource Technology, 2008, 99 ( 1 ) : 59-67.
- [26] WANG L, LIU W, KANG L, et al. Enhanced biohydrogen production from waste activated sludge in combined strategy of chemical pretreatment and microbial electrolysis [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39(23):11913-11919.
- [27] GUO L, LI X M, BO X, et al. Impacts of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge [ J ]. Bioresource Technology,2008,99(9):3651-3658.
- [28] 谢波,郭亮,李小明,等. *Pseudomonas* sp. GL1 利用不同预处理污泥产氢及其底物变化研究 [ J ]. 环境科学, 2008, 29 ( 4 ) : 996-1001. ( XIE Bo, GUO Liang, LI Xiaoming, et al. Bio-hydrogen production from different pretreated sludge by *Pseudomonas* sp. GL1 and changes in the liquid phases [ J ]. Environmental Science, 2008, 29 ( 4 ) : 996-1001. ( in Chinese ) )
- [29] 陆源,谢育红,郑育毅,等. 不同热处理温度对污泥厌氧发酵产氢的影响 [ J ]. 环境工程学报,2013,7(12):4995-5000. ( LU Yuan, XIE Yuhong, ZHENG Yuyi, et al. Effect of different heat treatment temperatures on anaerobic fermentation hydrogen production from municipal sludge [ J ]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2013,7(12):4995-5000. ( in Chinese ) )
- [30] 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(2):56-59. ( CHEN Wenhua, LIU Changqing, ZHANG Jiangshan, et al. Effect of heat treatment on anaerobic fermentation hydrogen production from sludge [ J ]. Renewable Energy Resources, 2007(2):56-59. ( in Chinese ) )
- [31] THUNGKLIN P, REUNGSANG A, SITTIJUNDA S. Hydrogen production from sludge of poultry slaughterhouse wastewater treatment plant pretreated with microwave [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy,2011,36(14):8751-8757.
- [32] 张万钦,戚丹丹,吴树彪,等. 不同预处理方式对污泥厌氧发酵的影响 [ J ]. 农业机械学报,2014,45(9):187-198. ( ZHANG Wanqin, QI Dandan, WU Shubiao, et al. Effect of different treatment on anaerobic fermentation hydrogen production from sludge [ J ]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2014,45(9):187-198. ( in Chinese ) )
- [33] 肖本益,刘俊新. pH 值对碱处理污泥厌氧发酵产氢的影响 [ J ]. 科学通报,2005,50(24):2734-2738. ( XIAO Benyi, LIU Junxin. Effect of the pH on anaerobic fermentation hydrogen production from alkali treatment sludge [ J ]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50 ( 24 ) : 2734-2738. ( in Chinese ) )
- [34] ASSAWAMONGKHOLSIRI T, REUNGSANG A, PATTRA S. Effect of acid, heat and combined acid-heat pretreatments of anaerobic sludge on hydrogen production by anaerobic mixed cultures [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy,2013,38(14):6146-6153.
- [35] LIU C, YANG Y, WANG Q, et al. Photocatalytic degradation of waste activated sludge using a circulating bed photocatalytic reactor for improving biohydrogen production [ J ]. Bioresource Technology,2012,125:30-36.
- [36] LIU C, SHI W, KIM M, et al. Photocatalytic pretreatment for the redox conversion of waste activated sludge to enhance biohydrogen production [ J ]. International Journal of Hydrogen Energy,2013,38(18):7246-7252.
- [37] 郑禾山. 污泥的嗜热酶预处理及嗜热产氢研究 [ D ]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [38] 潘维,莫创荣,李小明,等. 外加淀粉酶预处理污泥厌氧发酵产氢研究 [ J ]. 环境科学学报,2011,31(4):785-790. ( PAN Wei, MO Chuangrong, LI Xiaoming, et al. Bio-hydrogen production from anaerobic fermentation of sludge pretreated with  $\alpha$ -amylase [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae,2011,31(4):785-790. ( in Chinese ) )
- [39] XU G, CHEN S, SHI J, et al. Combination treatment of ultrasound and ozone for improving solubilization and anaerobic biodegradability of waste activated sludge [ J ]. Journal of Hazardous Materials,2010,180(1):340-346.
- [40] YANG S S, GUO W Q, CAO G L, et al. Simultaneous waste activated sludge disintegration and biological hydrogen production using an ozone/ultrasound pretreatment [ J ]. Bioresource Technology,2012,124:347-354.
- [41] ELSAMADONY M, TAWFIK A. Dry anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal waste with paperboard mill sludge and gelatin solid waste for enhancement of hydrogen production [ J ]. Bioresource Technology,2015,191:157-165.
- [42] HAN W, LIU D N, SHI Y W, et al. Biohydrogen production from food waste hydrolysate using continuous mixed

- immobilized sludge reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 180:54-58.
- [43] KIM S H, HAN S K, SHIN H S. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(15): 1607-1616.
- [44] ZHU H, PARKER W, BASNAR R, et al. Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(14): 3651-3659.
- [45] LIN Y, WU S, WANG D. Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic-thermophilic anaerobic co-digestion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35): 15055-15062.
- [46] SREELAOR C, PLANGKLANG P, IMAI T, et al. Co-digestion of food waste and sludge for hydrogen production by anaerobic mixed cultures; statistical key factors optimization [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(21): 14227-14237.
- [47] KIM D, KIM S, KIM H, et al. Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(18): 8501-8506.
- [48] 袁雨珍. 餐厨垃圾联合剩余污泥厌氧发酵产氢的特性研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2014.
- [49] 董雪云, 张金流, 郭鹏飞. 农业固体废弃物资源化利用技术研究进展及展望 [J]. *安徽农学通报*, 2014, 20(18): 86-89. (DONG Xueyun, ZHANG Jinliu, GUO Pengfei. Research progress and prospect in resource utilization technology of agricultural solid waste [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2014, 20(18): 86-89. (in Chinese))
- [50] CHENG C L, LO Y C, LEE K S, et al. Biohydrogen production from lignocellulosic feedstock [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(18): 8514-8523.
- [51] WANG W, XIE L, LUO G, et al. Enhanced fermentative hydrogen production from cassava stillage by co-digestion; the effects of different co-substrates [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(17): 6980-6988.
- [52] WANG W, XIE L, CHEN J, et al. Biohydrogen and methane production by co-digestion of cassava stillage and excess sludge under thermophilic condition [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3833-3839.
- [53] SITTIJUNDA S, REUNGSANG A. Biohydrogen production from waste glycerol and sludge by anaerobic mixed cultures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13789-13796.
- [54] RIVERO M, SOLERA R, PEREZ M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(6): 2481-2488.
- [55] CHEN Y, XIAO N, ZHAO Y, et al. Enhancement of hydrogen production during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition and pH control [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 349-356.

(收稿日期:2016-02-02 编辑:彭桃英)

(上接第 104 页)

- [14] ARORA M L, BARTH E F, UMPHRES M B. Technology evaluation of sequencing batch reactors [J]. *Water Pollution Control Federation*, 1985, 57(8): 867-875.
- [15] BOON A G. Sequencing batch reactors; a review [J]. *Water and Environmental Management Journal*, 2003, 17(2): 68-73.
- [16] 于德爽, 彭永臻, 凌云, 等. 水解酸化-气浮-SBR 工艺处理亚麻废水 [J]. *给水排水*, 2002, 28(4): 32-33. (YU Deshuang, PENG Yongzhen, LING Yun, et al. Hydrolysis acidification-air floatation-SBR process treating linen wastewater [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2002, 28(4): 32-33. (in Chinese))
- [17] GUIMARAES P, MELO H N S, CAVALCANTI P F F, et al. Anaerobic-aerobic sewage treatment using the combination UASB-SBR activated sludge [J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 2003, 38(11): 2633-2641.
- [18] 彭杰, 黄天寅, 曹强, 等. 一体化 SBR 农村生活污水处
- 理设施设计 [J]. *水处理技术*, 2015, 41(1): 132-134. (PENG Jie, HUANG Tianyin, CAO Qiang, et al. Design of integrated SBR facility for rural domestic sewage treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(1): 132-134. (in Chinese))
- [19] 李贞玉, 阮望, 李长海, 等. 水解酸化-SBR-微滤处理造纸中段废水试验研究 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(2): 47-50. (LI Zhenyu, RUAN Wang, LI Changhai, et al. Hydrolytic acidification-SBR-microfiltration process for treating paper-mill mid-stage wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(2): 47-50. (in Chinese))
- [20] 陈月芳, 曹丽霞, 于璐璐, 等. 强化微电解法预处理难降解农药废水 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7): 2361-2366. (CHEN Yuefang, CAO Lixia, YU Lulu, et al. Pretreatment of refractory pesticide wastewater by intensified microelectrolysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(7): 2361-2366. (in Chinese))

(收稿日期:2015-08-21 编辑:彭桃英)