

SARD 与 CSTR 反应器半连续发酵产氢能力对比

刘常青¹, 陈琬², 曾艺芳³, 杜朝丹⁴, 陈美香⁴, 张燕琼²,
郑育毅², 赵由才⁵

(1. 福建师范大学 地理科学学院, 福建 福州 350007; 2. 福建师范大学 环境科学与工程学院, 福建 福州 350007; 3. 福建省环境保护设计院有限公司, 福建 福州 350000; 4. 福建海峡环保集团股份有限公司, 福建 福州 350014; 5. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 污泥与餐厨垃圾含有丰富有机质, 将其进行生物产氢具有处理固体废弃物和开发氢能的双重意义。生物反应器的高效启动是该技术的关键因素。采用 SARD 和 CSTR 反应器并辅以血清瓶, 以污泥和餐厨垃圾作为反应基质, 考察不同运行时间、投配比(回流比)下的氢气浓度及比产氢速率, 以确定各反应器的最佳运行条件并筛选出较优的反应器。结果表明, SARD 和 CSTR 在 10~15 h 内先后达到了 50.34% 和 53.43% 的氢气浓度最大值, 最大比产氢速率分别为 18.09、14.98 mL/(gDS·h)。投配比为 50%、进料时间间隔为 8 h 是较理想的进料方式。SARD 与 CSTR 反应器半连续运行的比产氢速率在稳定阶段分别维持在 4.40、2.37 mL/(gDS·h) 左右。相比较而言, SARD 的运行效果优于 CSTR, 且半连续运行比批式运行的效果更佳。

关键词: 污泥; 餐厨垃圾; 生物制氢; SARD 反应器; CSTR 反应器

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)21-0007-06

Hydrogen Production Capacity of Semi-continuous Fermentation of SARD and CSTR Bio-hydrogen Production Reactor

LIU Chang-qing¹, CHEN Wan², ZENG Yi-fang³, DU Chao-dan⁴, CHEN Mei-xiang⁴,
ZHANG Yan-qiong², ZHENG Yu-yi², ZHAO You-cai⁵

(1. School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3. Fujian Environmental Protection Design Institute Co. Ltd., Fuzhou 350000, China; 4. Fujian Haixia Environmental Protection Group Ltd., Fuzhou 350014, China; 5. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sludge and food wastes are rich in organic matter, and can be used as the substrate of bio-hydrogen production, which has a double significance for solid waste treatment and development of hydrogen energy. How to start the reactor efficiently is the key factors. SARD (semi-continuous anaerobic rotary drum) and CSTR (continuous stirred tank reactor) were used as hydrogen production reactor to investigate the influence of operation time and reflux ratio by adding sludge and food wastes, and analy-

zing hydrogen concentration and specific hydrogen yield. The results indicated that the hydrogen concentration reached the maximum value of 50.34% and 53.43% after 10–15 h in SARD and CSTR, respectively; the maximum specific hydrogen yield was 18.09 mL/(gDS · h) and 14.98 mL/(gDS · h) respectively. The better feeding mode was 50% adding ratio and interval 8 h. The specific hydrogen yields of SARD and CSTR were stable at 4.40 mL/(gDS · h) and 2.37 mL/(gDS · h) respectively. In comparison, semi-continuous operation was better than batch one, and SARD was better than CSTR.

Key words: sludge; food waste; bio-hydrogen production; semi-continuous anaerobic rotary drum; continuous stirred tank reactor

氢气是一种清洁、高效、安全、可持续的新能源,制取方法包括物理化学法和生物法。物理化学法大多需耗费大量能源,资源较有限;而生物制氢法不仅环境友好,还可利用大量的有机废弃物和有机废水,把废物处理和能源回收结合起来^[1,2]。与光合生物制氢相比,发酵法生物制氢具有明显优势:不需光能源,可持续稳定产氢,发酵产氢菌种的产氢能力高于光合细菌,因此得到广泛重视。

生物制氢反应器的结构形式不但影响系统料液的流动状态,而且影响产氢发酵细菌的生化反应历程和进程,从而导致不同的底物转化率和产物回收率。CSTR 被广泛应用于生物制氢反应器中^[3,4],UASB^[5]、EGSB^[6]等也作为生物反应器用于制氢,但目前的大多数反应器均较难适应高含固率的固体厌氧发酵。笔者采用同济大学设计研发的 SARD 滚筒式反应器^[7]和广泛应用的 CSTR 进行污泥与餐厨垃圾联合厌氧半连续运行,以期找出产氢效果较好的反应器,为以后扩大规模试验奠定基础。

1 材料与方法

1.1 污泥与餐厨垃圾的来源及特性

原污泥、热污泥及餐厨垃圾的基本特性见表1。

表1 原污泥、热污泥和餐厨垃圾的基本特性

Tab.1 Basic characteristics of raw sludge, heat-treated sludge and food waste

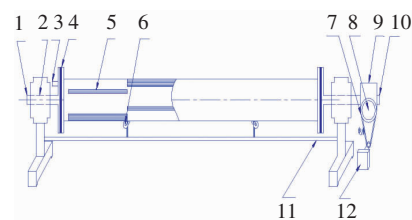
| 项 目 | 污泥 | 热污泥 | 餐厨垃圾 |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| pH 值 | 6.42 ~ 7.42 | 6.68 ~ 7.86 | 3.59 ~ 4.32 |
| TS/% | 10 ~ 13 | 11 ~ 12 | 23 ~ 35 |
| VS : TS/% | 60 ~ 77 | 65 ~ 75 | 91 ~ 93 |
| TCOD/(g · L ⁻¹) | 101 ~ 130 | 105 ~ 150 | 200 ~ 400 |
| SCOD/(g · L ⁻¹) | 4 ~ 23 | 19 ~ 40 | 9 ~ 150 |

污泥来源于上海某污水处理厂浓缩池,过1.25 cm 筛以去除大体积的无机杂物。用于试验的污泥均为热处理污泥;餐厨垃圾来源于上海某高校食堂,取样后,先手工分拣出骨头、鱼刺以及饮食器具等杂

物,再用食品搅拌机搅碎,以增大样品均匀性。

1.2 SARD 反应器与 CSTR 反应器

SARD 生物制氢反应器如图1所示,主体由发酵罐体(搅拌釜)、进料及出料口、传动机构、密封套件、扬板及支架等组成。发酵罐体由轴承及密封结构固定在支架上,通过传动机构带动旋转,电机转速可调。CSTR 生物制氢反应器如图2所示,由有机玻璃制成,且搅拌采用轴式涡轮搅拌器,搅拌速度自动可调,搅拌器上部与反应器结合部通过轴封保证反应器的密闭性。SARD 和 CSTR 发酵罐体的体积均为10 L,有效总容量为7.5 kg。



1.进料口 2.轴承及轴承座 3.排气口 4.密封套件
5.扬板 6.支撑轮 7.传动带 8.带轮 9.减速器
10.出料口 11.支架 12.调速电机

图1 SARD 生物制氢反应器结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of SARD bio-hydrogen production reactor

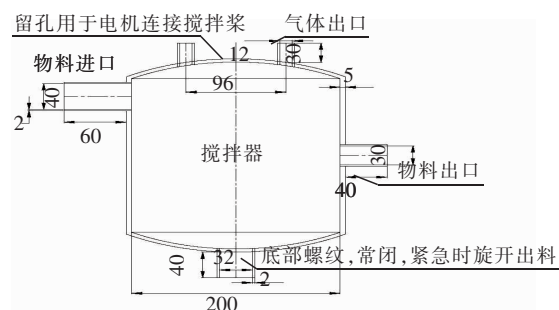


图2 CSTR 生物制氢反应器结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of CSTR bio-hydrogen production reactor

1.3 反应器启动策略与步骤

污泥经 75 ℃、10 min 热处理以富集产氢菌孢子;餐厨垃圾也经过一定的预处理去除杂菌。污泥与餐厨垃圾的质量混配比在 6:4~7:3 之间,将 pH 值调到 7。

利用 SARD 和 CSTR 生物制氢反应器进行批式试验,确定最佳进料时间,并依据血清瓶试验确定的最佳投配比(回流比)进行半连续运行:将调好的 6 kg 基质分别装入 SARD 和 CSTR 反应器,经氮气吹扫后置于(36±1)℃ 的恒温室内,跟踪测试二者的氢气浓度及排放的气体体积,确定最佳运行时间。在确定最佳运行时间范围的基础上,以最佳投配比(回流比)进行半连续运行研究。

血清瓶投配比试验:将调好的 200 g 基质装于 500 mL 的血清瓶中,经氮气吹扫后置于(36±1)℃ 的恒温室内,用振荡器振荡摇匀,跟踪测试氢气浓度及排放的气体体积。当反应到达最大氢气浓度时开始进料,进料负荷为原反应物料的 10%~90%。试验分为 2 批,分别每隔 12 h 或 8 h 进一次料,每批次共 18 个血清瓶,每种进料负荷设 2 个平行。

1.4 检测指标及方法

TCOD、SCOD 采用快速消解法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;TS、VS 采用重量法测定;pH 值采用 PHS-3C 精密 pH 计测定;生物气采用岛津 GC-14B 气相色谱仪(TCD 检测器)测定。

2 结果与讨论

2.1 反应器批式运行及最佳运行时间确定

反应器运行时间对系统的生物量、微生物代谢特征及系统内的环境有重要影响,这些因素共同作用于发酵产氢系统^[8],因此确定反应器批式运行的最佳时间至关重要。SARD 及 CSTR 生物制氢反应器批式运行的氢气浓度和比产氢速率的变化情况见图 3。可以看出,在发酵初期氢气浓度随着反应时间的增加逐渐增大,SARD 和 CSTR 经过 10~15 h 先后达到峰值,而随着时间的进一步进行,氢气浓度呈现下降的趋势。这是由于随着反应时间的增加,VFA、CO₂ 及其他对产氢菌产生抑制作用的因素逐渐积累,导致产氢能力下降。比较两种反应器的氢气浓度可以发现,SARD 的氢气浓度在上升过程中大于 CSTR,浓度减小的过程则相反。比产氢速率的变化趋势与氢气浓度的变化基本一致,但峰值出现时间早于氢气浓度,SARD 和 CSTR 比产氢速率达到

峰值的时间分别为 8.5 h 和 11.5 h,最大比产氢速率分别为 18.09 和 14.98 mL/(gDS·h)。这是由于 SARD 混合较 CSTR 均匀,因此基质总体反应状态良好,产氢速率相应较快,产氢量也较大。这个结果对后期反应器的半连续运行具有指导作用:选择在产氢细菌繁殖量接近最大值时开始补料,即厌氧发酵开始后 10~15 h 开始补料。

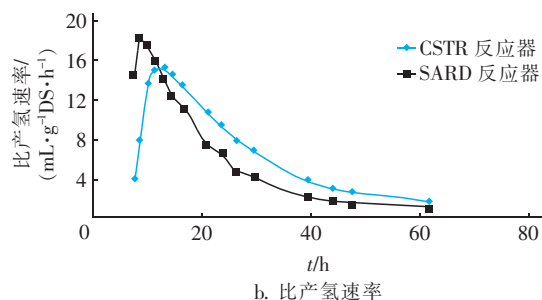
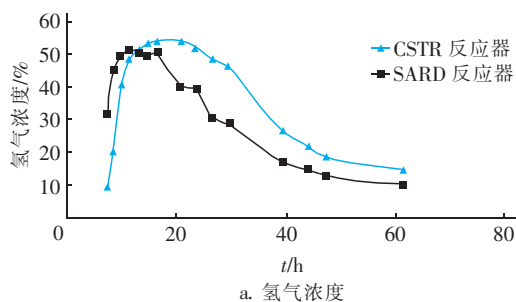
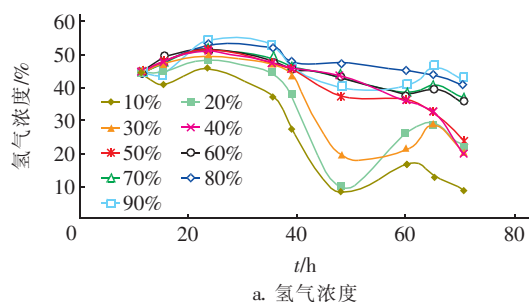


图 3 氢气浓度和比产氢速率随时间的变化

Fig. 3 Variation of hydrogen concentration and specific hydrogen yield with time

2.2 最佳投配比的确定

2.1 节表明,反应器的氢气浓度到达峰值时间在 12 h 左右,比产氢速率达到峰值的时间在 8.5~11.5 h 左右,因此设计进料间隔为 8、12 h,并针对不同投配比进行产氢研究。进料间隔为 12 h 的氢气浓度及比产氢速率见图 4。在初始阶段,不同投配比的氢气浓度差别不大,随着反应的进行,投配比小于 30% 的氢气浓度明显低于 40%~90% 的,比产氢速率表现为不稳定的变化趋势。



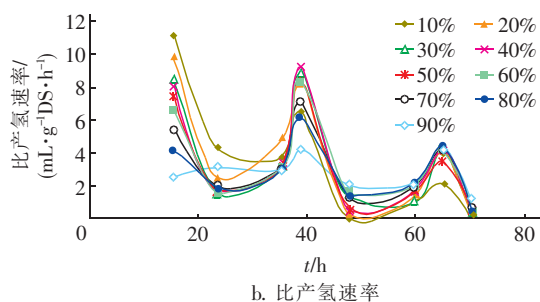


图4 进料间隔为12 h的氢气浓度和比产氢速率变化

Fig. 4 Variation of hydrogen concentration and specific hydrogen yield at interval 12 h

分析出现上述现象的原因是进料间隔时间太长,产氢后期pH值会逐渐下降(降到4左右),对发酵系统造成不利影响,产氢也因此停滞;在后续进料过程中,由于所进物料的pH值较高(在7左右),使得反应器中基质的pH值逐渐回升到5~6之间,达到适合产氢的条件,产氢量得以暂时提高;但产氢过程开始后pH值又逐渐下降,产氢又进入停滞,如此循环,且随着时间推移,产氢菌活性逐渐降低,因此运行前期产氢出现很大的波动,而后期产氢量则越来越少,产氢总体效果不佳。

进料间隔为8 h的氢气浓度、比产氢速率如图5所示。

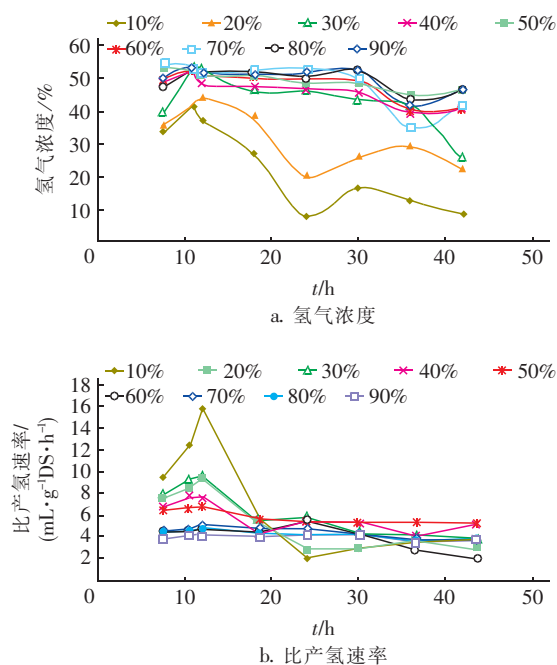


图5 进料间隔为8 h的氢气浓度和比产氢速率变化

Fig. 5 Variation of hydrogen concentration and specific hydrogen yield at interval 8 h

由于间隔为8 h的时长相对适中,比产氢速率随着反应的进行保持相对稳定,其中投配比为50%的样品最为稳定,维持在5 mL/(gDS·h)左右;且投配比为50%的样品在维持产氢稳定的情况下仍具有较高的氢气浓度,最高达52.98%,最低也有44.65%。而低投配比的样品比产氢速率、产氢浓度均较低,投配比为10%和20%的样品表现尤为明显,这是由于低投配比的样品中加入的新基质较少,不足以调节系统的酸化现象,使得整个系统处于较低pH值,从而影响了产氢效果。

2.3 反应器半连续发酵效果

2.3.1 CSTR反应器的运行情况

CSTR反应器结构较为简单,传质传热速率快,抗水力负荷和有机负荷冲击力强,搅拌效果好,混合程度强,反应器内物料流态为完全混合式。CSTR反应器的搅拌还可以加快H₂的迅速释放,从而避免H₂积累对生物代谢造成反馈作用及H₂/CO₂的同型产乙酸转化^[7]。根据2.2节的结论,设计CSTR反应器的投配比为50%,每8 h换一次料。具体产氢速率、氢气浓度变化见图6。

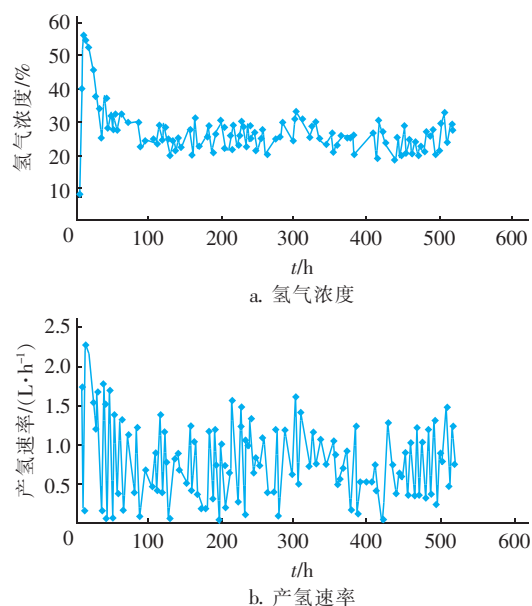


图6 进料间隔为8 h时CSTR的氢气浓度和产氢速率变化

Fig. 6 Hydrogen concentration and hydrogen yield at interval 8 h of CSTR

由图6可以看出,CSTR的产氢经过启动、调控阶段后进入到稳定运行,在43~519 h的稳定运行阶段,最大产氢速率为1.69 L/h,最小产氢速率为0.04 L/h,比产氢速率维持在2.37 mL/(gDS·h)左

右。氢气浓度在第 1 次换料后稍有下降,且在后 4 次均有更大幅度的下降,但此后趋于稳定,浓度维持在 25% 左右;产气体积亦在前几次换料过程中呈下降趋势,此后在 25 L 上下浮动。这说明刚开始新基质对物料调节作用有限,经过约 33 h 的调控后产氢反应趋于平稳,氢气浓度和产气体积均较为稳定。

2.3.2 SARD 反应器的运行情况

由于物料在 SARD 反应器中都是不断缓慢向前滚动,新进的物料和反应器中原有的物料无法进行混合,因为 SARD 的扬板仅对反应基质进行纵向混合,横向只有一定的物料分离作用。为了保证物料能始终处于适合的状态,应该进行回流,使旧物料与新进的物料一起进入反应器,在反应器滚动以及扬板的翻扬作用下混合均匀,以达到最佳状态,从而利于氢气的不断生成。因此运行中每 4 h 就将整个反应器一半的物料放出,出料中的一半旧物料与同等质量的新物料一起进入反应器,如此不断循环,即回流比为 0.5,每 4 h 出料一次。SARD 反应器的产氢速率及氢气浓度变化见图 7。

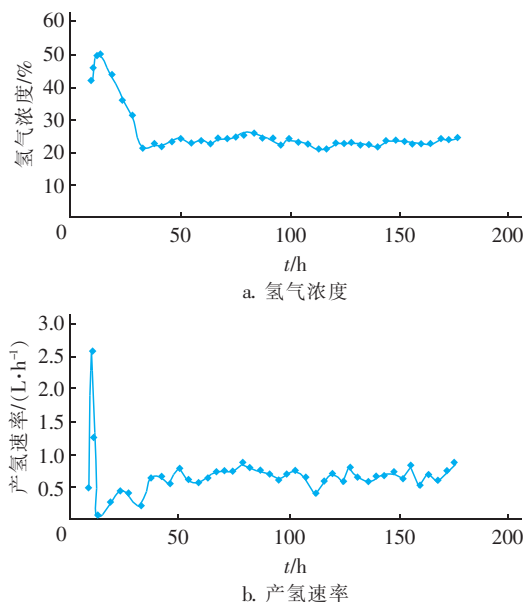


图 7 进料间隔为 4 h 时 SARD 的氢气浓度和产氢速率变化

Fig. 7 Hydrogen concentration and hydrogen yield at interval 4 h of SARD

SARD 在 37.5 ~ 176 h 的稳定运行阶段,最大产氢速率为 0.86 L/h,最小产氢速率为 0.39 L/h,比产氢速率稳定在 4.40 mL/(gDS · h) 左右。产氢速率在启动结束后急剧下降,这是由氢气浓度急剧下

降,产气体积又减少造成的。但除了调控阶段产氢速率波动较大,稳定运行阶段产氢速率维持在 0.65 L/h 左右。氢气浓度在第 1 次换料后下降,且产气体积也明显下降,这说明新的基质对原有的发酵产氢系统有一定的冲击,但是经过 24 h 左右的调控后产氢反应趋于稳定,氢气浓度维持在 23% 左右,产气体积也相对稳定。

3 结论

① SARD 及 CSTR 生物制氢反应器的批式运行结果对后续半连续运行具有指导作用,即选择批式反应器的最大氢气浓度到达点(10 ~ 15 h)作为其半连续反应器最佳运行时间。此时产氢细菌繁殖量接近最大值,能提高反应器的产氢量。

② 在血清瓶试验中,进料间隔为 8 h 的比产氢速率相对稳定,其中投配比为 50% 的样品最稳定,比产氢速率最高,维持在 5 mL/(gDS · h) 左右,同时还具有较高的产氢浓度。因此,选择投配比为 50%、进料时间间隔为 8 h 左右。

③ 在半连续运行中,SARD 与 CSTR 反应器的比产氢速率能分别稳定在 4.40、2.37 mL/(gDS · h)。SARD 反应器在较高含固率的污泥、餐厨垃圾产氢发酵方面具有优势,进料加回流的方式可提高系统的产氢量。

参考文献:

- [1] 卢文玉,刘铭辉,陈宇,等. 厌氧发酵法生物制氢的研究现状和发展前景[J]. 中国生物工程杂志,2006,26(7):99-104.
Lu Wenyu, Liu Minghui, Chen Yu, et al. Research process of anaerobic fermentative hydrogen production and its development future[J]. China Biotechnology, 2006, 26(7): 99-104 (in Chinese).
- [2] 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]. 化工学报,2004,55(S1):7-14.
Ren Nanqi, Li Yongfeng, Li Jianzheng, et al. Progress of fermentative biohydrogen production process in China [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(S1): 7-14 (in Chinese).
- [3] Liu X Y, Wang L, Li Y F, et al. The succession of microbial community in CSTR hydrogen production system[J]. Adv Mater Res, 2010, 113/116: 1297-1301.
- [4] Dinamarca C, Bakke R. Process parameters affecting the sustainability of fermentative hydrogen production: A

(下转第 17 页)