

Operation and Hydrogen Production Characteristics in Different Types of VCSTR and HCSTR

Pong-Chol Ri^{1,2}, Jie Ding¹, Xingli Zhao¹, Jong-Su Kim³, Tong-Ryul Kim³, Nanqi Ren¹

¹State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang

²Faculty of Global Environmental Science, Kim Il-Sung University, Pyongyang

³Faculty of Life Science, Kim Il-Sung University, Pyongyang

Email: pongcholri@163.com

Received: May 15th, 2018; accepted: May 31st, 2018; published: Jun. 7th, 2018

Abstract

The effect of reactor type on biogenic hydrogen production was investigated under the condition that the total volumes of two kinds of CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) were 32 L respectively. Experimental study on the anaerobic fermentation hydrogen production was carried out by using a vertical CSTR and a horizontal CSTR with a red basin as a substrate. The efficiency of the hydrogen production of VCSTR and HCSTR was compared, gradually increasing the organic load rate by increasing the COD concentration of influent (the inoculums was 8.17 gVSS/L, the temperature was 35°C ± 1°C, HRT = 6 h). The results show that the hydrogen production rates of the two reactors gradually increase with increasing OLR. The most suitable OLR for the two types of CSTR are 24 kg COD/(m³·d), which the pH of VCSTR and HCSTR are maintained at about 4.2 and 4.3, respectively. Gas productions are 86.1 L/d and 132.8 L/d and hydrogen content 47.30% and 51.24% respectively. The COD removal rate of the VCSTR was maintained at 27.1%, and the COD removal rate of the HCSTR 24.3%. Compared to a VCSTR, the HCSTR is more suitable for industrial production because it has a larger effective volume and higher substrate processing capacity per unit time.

Keywords

Anaerobic, Biological Hydrogen Production, Bioreactors, Horizontal CSTR (HCSTR), Ethanol-Type Fermentation

两种类型CSTR生物制氢反应器的运行及产氢特性

李峰哲^{1,2}, 丁杰¹, 赵兴丽¹, 金正首³, 金动律³, 任南琪¹

文章引用: 李峰哲, 丁杰, 赵兴丽, 金正首, 金动律, 任南琪. 两种类型 CSTR 生物制氢反应器的运行及产氢特性[J]. 环境保护前沿, 2018, 8(3): 199-207. DOI: 10.12677/aep.2018.83025

¹城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 黑龙江 哈尔滨

²金日成综合大学地球环境科学系, 平壤

³金日成综合大学生命科学系, 平壤

Email: pongcholri@163.com

收稿日期: 2018年5月15日; 录用日期: 2018年5月31日; 发布日期: 2018年6月7日

摘要

为解决立式连续流搅拌槽式反应器(VCSTR)污泥易流失、低pH易崩溃的问题, 设计并运行卧式连续流搅拌槽式反应器(HCSTR), 以红糖废水为基质进行混合微生物厌氧发酵制氢连续试验。污泥接种量为8.17 gVSS/L, 温度为 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, HRT = 6 h, 逐渐提高COD质量浓度以提高容积负荷(OLR)。在相同条件下运行立式连续流搅拌槽式反应器(HCSTR)作为对比, 比较VCSTR与HCSTR乙醇型发酵产氢的运行效果, 探求卧式反应器发酵产氢效能及优势。在最佳OLR (24 kg COD/(m³·d))时, VCSTR与HCSTR系统的pH分别稳定在4.2和4.3左右; 产气量分别达到86.1 L/d和132.8 L/d, 其中氢气含量分别为47.30%和51.24%; COD去除率维持在27.1%左右和24.3%左右。与VCSTR反应器相比, HCSTR反应器具有比较大有效容积和更高的单位时间底物处理能力, 更适用于工业生产。

关键词

厌氧, 生物制氢, 生物反应器, 卧式CSTR反应器(HCSTR), 乙醇型发酵

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氢气作为化石燃料的替代能源, 可再生、热能高且燃烧不产生二次污染[1]。其中生物制氢以其产生能源同时降解污染物的优点广受关注。

与光合生物制氢相比, 厌氧发酵生物制氢不需要光能投入、反应装置形式更为简单、并且可以利用有机废水或固废等来源广泛的基质进行发酵, 生产能源的同时还能净化环境[2] [3]。

在厌氧生物制氢过程中, 反应器的设计和运行模式会对反应器内产氢菌的数量和种类以及微生物与底物之间的传质作用产生显著影响, 进而影响产氢系统的稳定性、产氢效果和废水处理能力[4] [5]。反应器设计是厌氧发酵产氢的重要研究方向。

在废水处理中, 连续流反应器按照微生物聚集形式, 可以分为悬浮生长型和附着生长型。附着生长型反应器具有在高负荷下能保持较高的生物量等优点, 被广泛用作生物制氢的研究[6] [7] [8]。但附着生长型反应器也有一些局限性。首先, 反应系统内生物气难以释放, 附着在污泥和载体上, 导致载体上浮, 降低了反应器的产氢效率和反应器的稳定性[9] [10]。其次, 随着生物膜厚度增加, 污泥停留时间较长, 一些代时较长的耗氢微生物(如产甲烷菌)能在反应系统中存活下来[9] [10] [11], 消耗氢气。另外, 附着型工艺需要大量的载体作为填料, 提高了制氢成本。与附着生长型反应器相比, 悬浮生长型立式连续流搅拌槽式反应器(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)是目前应用最为广泛的一种反应设备。由于机械搅

拌的作用，反应设备具有很好的传质效率，底物和微生物能很好地进行接触和反应[12]。但由于该反应设备属于典型的污泥悬浮生长型工艺，水力停留时间(HRT)和固体停留时间(SRT)相等，反应设备中的生物量受到较大的限制，特别是当 HRT 较小时，污泥流失问题严重，反应器内生物持有量小，易引起制氢反应系统崩溃[13]。

为了在一定程度上弥补 VCSTR 生物制氢反应器的缺陷，以及指导生物制氢反应器的放大设计，本研究设计了卧式 CSTR 制氢反应器[14]。在总容积相同的条件下，同时启动和运行 VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器，接种厌氧活性污泥，以赤糖废水为底物，分别对两个系统的产气量和产氢含量、pH、液相末端产物、生物量及废水处理量进行对比研究，旨在量化不同型式反应器的产氢效果和应用条件，为生产性试验设计中反应器型式的选择提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 试验装置

发酵产氢试验装置如图 1 所示。CSTR 反应器为有机玻璃材质，内设气-液-固三相分离装置,反应器为反应区、沉淀区一体化结构。反应器设有桨式搅拌装置与控速电机相连，搅拌桨末端采用轴封保证反应区的密闭条件。采用将水循环在内壁和外壁之间的方式加热保温，通过温控仪将反应器内温度控制在 35℃。试验进水由恒流蠕动泵泵入。

反应器顶部设有排气孔与水封相连，反应所产生的发酵气体量由导气管导出并用湿式气体流量计计量体积。两个 CSTR 反应器的总容积均为 32 L，VCSTR 反应器的有效容积和最佳搅拌速度为 14 L、120 rpm [13]。由于 HCSTR 反应器结构设计的优越性，反应器的有效容积增加，最佳搅拌速度降低，分别为 22 L、50 rpm [14]。

2.2. 试验用废水与接种污泥

在试验污泥驯化阶段、启动及运行阶段，试验废水采用红糖配制有机废水，添加 N、P 等元素保持 COD、N、P 的质量比在 1000~500:5:1 左右，以供微生物生长繁殖所需。

试验采用的接种污泥来自于哈尔滨市某生活污水处理厂的二沉池污泥。取回的污泥经过淘洗、过滤后，曝气预处理，培养 14 d。每天停止曝气 1~2 h 进行沉淀，去除上清液，然后添加水并添加碳源及 N、

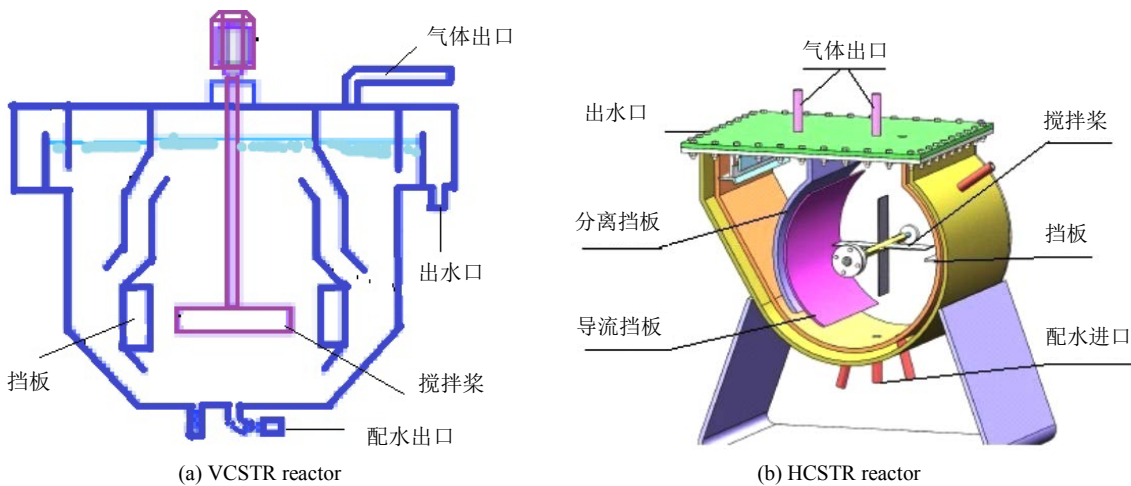


Figure 1. Biological hydrogen production reactor
图 1. 生物制氢反应器示意图

P。然后作为接种污泥在启动时分别置入 VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器, 其 VSS 和 TSS 分别为 8.41 g/L 和 11.54 g/L。

2.3. 分析方法及仪器设备

采用 PHS-25 型酸度计测量 pH 和氧化还原电位(ORP), 产气量由 LML-1 型湿式气体流量计计量。COD、VSS、SS 使用国家标准方法[15]测定。气体产物及组成采用 SC-II 型气相色谱测定。液相末端发酵产物组分及含量采用 GC-122 型气相色谱测定。

2.4. 反应器启动与运行

HCSTR 和 VCSTR 均采用连续流运行方式。对进水进行调节, 使其 pH 保持在 7~8 之间, 消除红糖废水常温下酸化 pH 降低的影响。试验采用低有机负荷启动, 启动和稳定期均保持水力停留时间不变(HRT = 6 h), 以提高进水 COD 的方式提高有机负荷。启动初期有机负荷为 12 kgCOD/(m³·d)左右, 两个 CSTR 发酵反应体系 pH 值能够迅速下降, 达到 4.0 以下, 为避免过度酸化, 降低进水 COD, 调节有机负荷到 8 kgCOD/(m³·d), 此时反应系统的 pH 值能够稳定在 4.2~4.5 之间, 符合乙醇型发酵最佳 pH。VCSTR 反应器在运行 12 d 后, HCSTR 反应器在运行 13 d 后, 系统达到相对稳定状态。采用各阶段稳定时期数据的平均值来比较研究 VCSTR 和 HCSTR 反应器在有机负荷(OLR)为 8、12、16、24、32 kg/(m³·d)时的产氢量、氢气含量、液相末端产物、生物量以及 COD 去除率的变化(表 1)。

3. 结果与分析

3.1. VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器的产氢能力

产氢能力是衡量发酵法生物制氢反应器系统运行效能的重要参数。不同运行阶段下, VCSTR 和 HCSTR 的产气量及氢气含量如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 虽然两个反应器具有不同的形式和产氢速率, 但产氢速率的变化规律却是相似的, 在一定范围内均表现为随 OLR (8~24 kgCOD/(m³·d))的升高而升高。

在启动和稳定期, 每次 OLR 改变后的初期, 容积负荷的提高对产氢稳定性都产生了一定的影响。这是由于每次系统负荷改变之后初期微生物的细胞酶系统需要适应产氢产酸发酵环境, 需要大量的有机物完成自身的繁殖及代谢, 直至微生物适宜环境中有机物的浓度。所以, 作为代谢产物之一的氢气的产生速率随有机负荷的变大而升高。然而, 有机负荷过高的时候(OLR = 32 kgCOD/(m³·d)), 酸性末端产物的不断增加并在系统内积累, 导致产氢系统 pH 值的降低, 而 pH 值的降低对两个系统的产氢微生物的活性造成很大的影响[16]。

Table 1. Start-up and operational conditions of VCSTR and HCSTR
表 1. 两个生物制氢反应系统启动及运行条件

Time/d	OLR/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	HRT/h
1~3	12	6
4~13	8	6
14~24	8	6
25~35	16	6
36~46	24	6
47~57	32	6

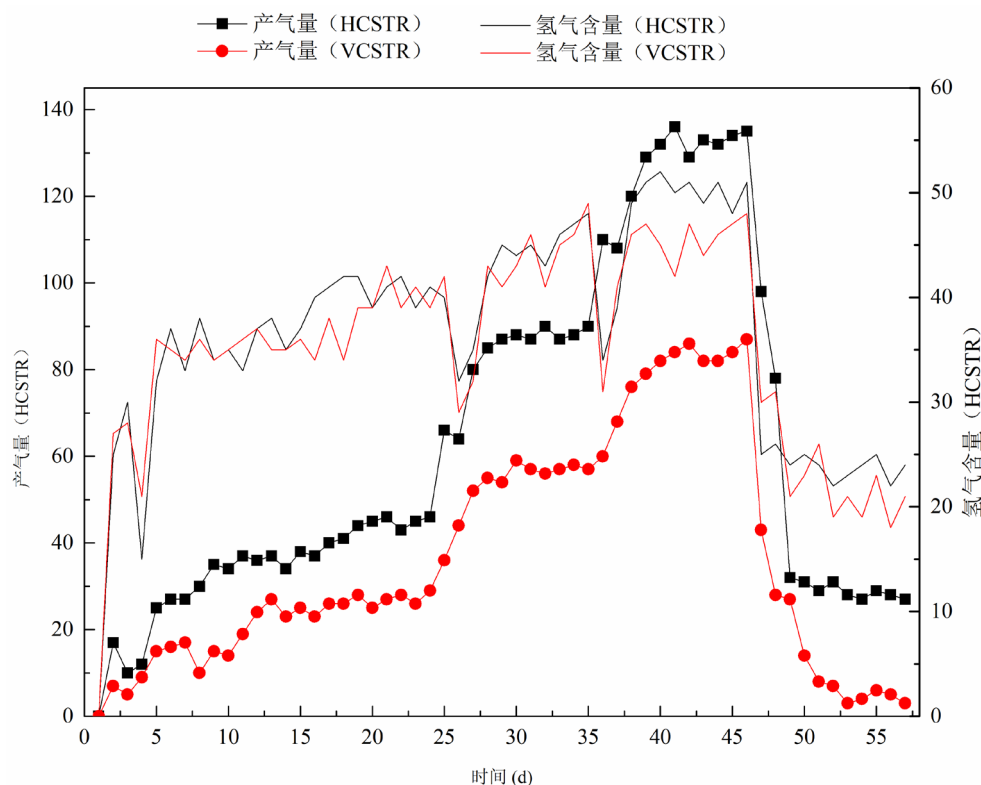


Figure 2. Gas production and hydrogen production in VCSTR and HCSTR bio hydrogen reactors

图 2. VCSTR 和 HCSTR 生物制氢反应器中产气量与氢气含量

HCSTR 和 VCSTR 生物制氢反应器的最佳 OLR 均为 $24 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。此时 VCSTR 反应器的产气量、产氢含量分别为 86.1 L/d 、 47.30% 。而 HCSTR 反应器的产气量、产氢含量分别达到了 132.8 L/d 、 51.24% 。HCSTR 反应器的产气量和产氢含量在每个运行阶段均高于 VCSTR，其原因是 HCSTR 反应器的有效容积大于 VCSTR 反应器，并且有更好的三相分离效果。反应器的总容积、HRT 和 COD 不变的条件下，有效容积的增加意味着体系进水量、接种污泥、体系中生物量的增加，导致产氢量的增加。并且，由于耗氢的产甲烷细菌的生长速率较低，产氢细菌如梭菌等生长较快。进水量的增加可以有效去除产甲烷细菌，可以避免 pH 的极端的降低。因此在 $\text{OLR} = 32 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的时候，相对于 VCSTR 反应器，冲击负荷对 HCSTR 反应器的影响更小。

从产氢能力和抗冲击负荷方面，HCSTR 具有较好的产氢优势。这为实际废水处理产氢的工程设计中，反应器类型的选择提供了重要依据。

3.2. VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器的液相末端产物的变化

由于混合菌种发酵体系存在着许多种类不同的菌种，因此导致发酵体系形成多种特征性的末端产物。在废水发酵法生物制氢生产和研究中，根据末端发酵产物组成，常将发酵类型分为三类：乙醇型发酵、丁酸型发酵和丙酸型发酵[17][18]。在这三种发酵类型中，乙醇型发酵类型的稳定性好并且产气量及氢气含量高。本试验中两个 CSTR 反应体系在稳定期都乙醇和乙酸含量占总液相末端产物含量的比例均在 80% 以上，形成末端产物主要为乙醇和乙酸的乙醇型发酵体系。

液相末端发酵产物和 pH 检测结果见图 3。从图 3 可以看出，两个反应器从启动到稳定运行经历了复杂的生态演替过程。VCSTR 反应器(图 3(a))和 HCSTR 反应器(图 3(b))具有相似的产酸规。启动初期，两

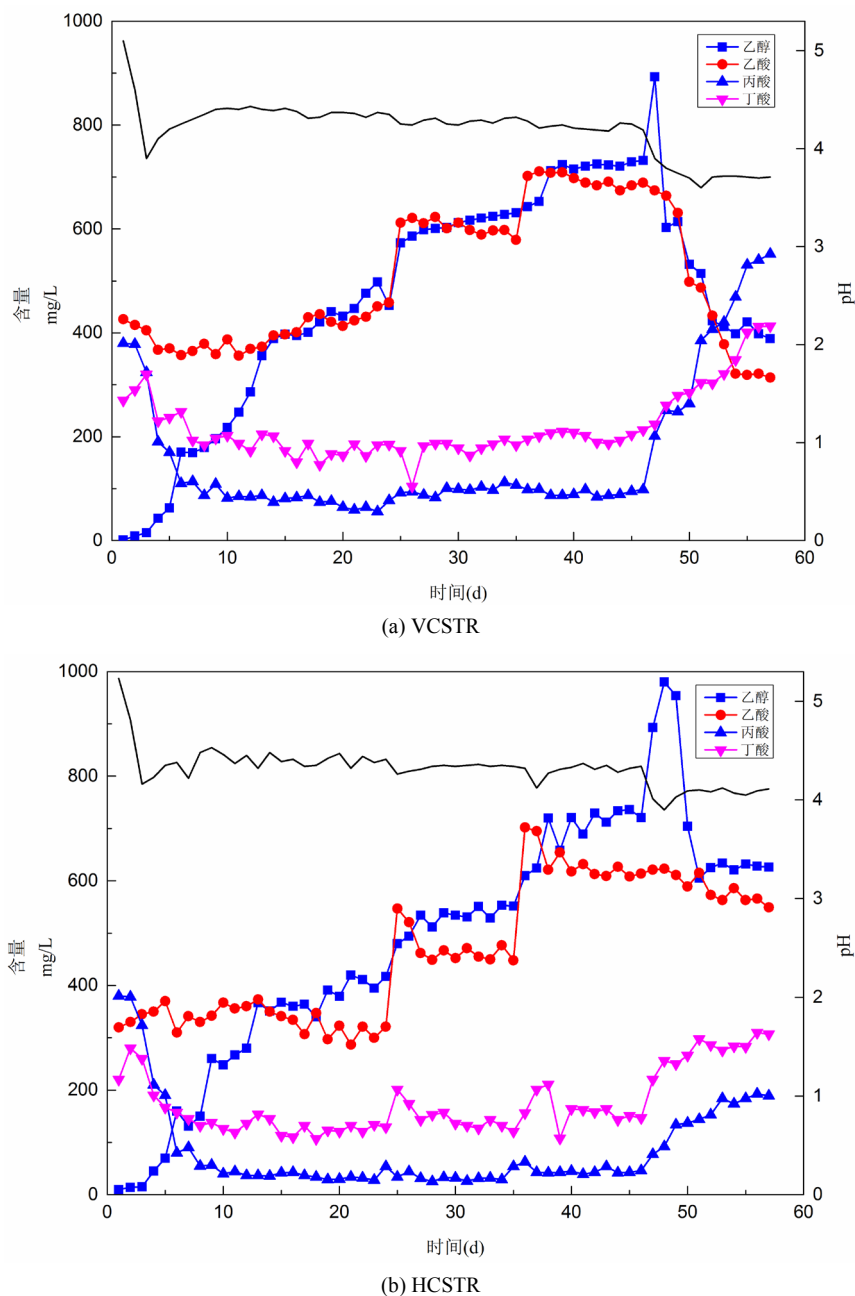


Figure 3. Changes of liquid end products and pH in bio hydrogen production reactor
图 3. 生物制氢反应器中液相末端产物和 pH 的变化

个反应体系中丁酸和丙酸的含量较高。随着 pH 的回升，丁酸和丙酸含量逐渐降低，乙醇含量逐渐增加。到启动末期，两个反应体系均已经形成乙醇型发酵。两个反应器的最佳 OLR 为 $24 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的时候，VCSTR 反应器中乙醇和乙酸含量占总液相末端产物含量的比例、pH 和总量分别为 82.04%、1732 mg/L 和 4.21，HCSTR 反应器分别为 87.36%、1528 mg/L 和 4.34；而当 OLR($32 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)进一步提高，废水的有机负荷超出了两个反应器的处理能力，导致产乙醇及乙酸含量降低，VCSTR 反应器的 pH 达到 3.7，发酵产氢体系面临崩溃，但 HCSTR 反应器由于有效容积比较大、进水量达到 88 L/d，此时 HCSTR 反应器的 PH 仍可维持为 4.0 左右，可以避免崩溃。

3.3. VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器的生物量变化和 COD 去除率

乙醇型发酵产氢是由乙醇型发酵微生物代谢有机物产生的,反应器内微生物生物量的多少直接决定了系统产氢速率。

两个反应器同样存在一个选择适应过程,接种入生物制氢反应器的生物量均经历了先降低后升高的过程。两个反应器接种时污泥的生物量均为 8.17 gVSS/L,经过启动期由于驯化适应,一些微生物被淘汰,生物量呈现先降低的趋势,乙醇型发酵菌群形成优势菌群后生物量逐渐提高达到稳定。两种反应器在 OLR 为 8、16、24、32 kgCOD/(m³·d)时的生物量变化和 COD 去除率见图 4。在启动期和稳定期,两个反应器的差别不大。最佳 OLR 为 24 kgCOD/(m³·d)的时候,VCSTR 反应器的生物量和 COD 去除率分别为 12.1 gVSS/L、27.1%;HCSTR 反应器的生物量和 COD 去除率 12.7 gVSS/L, 24.3%。由此可见,HCSTR 反应器的生物量更高,但 COD 去除率较 VCSTR 低。由此说明,相对于 VCSTR 反应器,HCSTR 反应器结构能够有效保持足够的生物量,但由于进水量比较大,所以 COD 去除率比较低,但总处理量和去除量更大。而 HCSTR 反应器具有较大的废水处理能力和较优的经济效益。

4. 结论

1) HCSTR 反应器结构设计的优越性,它具有工业化应用价值。两种类型 CSTR 反应器的总容积(32 L)相同的条件下,VCSTR 反应器的有效容积、搅拌速度和废水处理量为 14 L、120 rpm 和 56 L/d。但 HCSTR 反应器达到 22 L、50 rpm 和 88 L/d。

2) 虽然两个 CSTR 反应器型式不同,但产氢速率的变化规律却是相似的。两个生物制氢反应器的最佳 OLR 为 24 kgCOD/(m³·d)。此时 VCSTR 反应器的产气量、产氢含量分别为 86.1 L/d、47.30%。而 HCSTR 反应器的产气量、产氢含量分别达到了 132.8 L/d、51.24%。说明两个反应器的比产氢速率(HPR)的差别不大,而反应器的总容积、HRT 和 COD 不变的条件下,有效容积的增加意味着处理水量、接种污泥的增加,并且导致产氢量的增加。所以 HCSTR 反应器具有比较高的产氢能力。

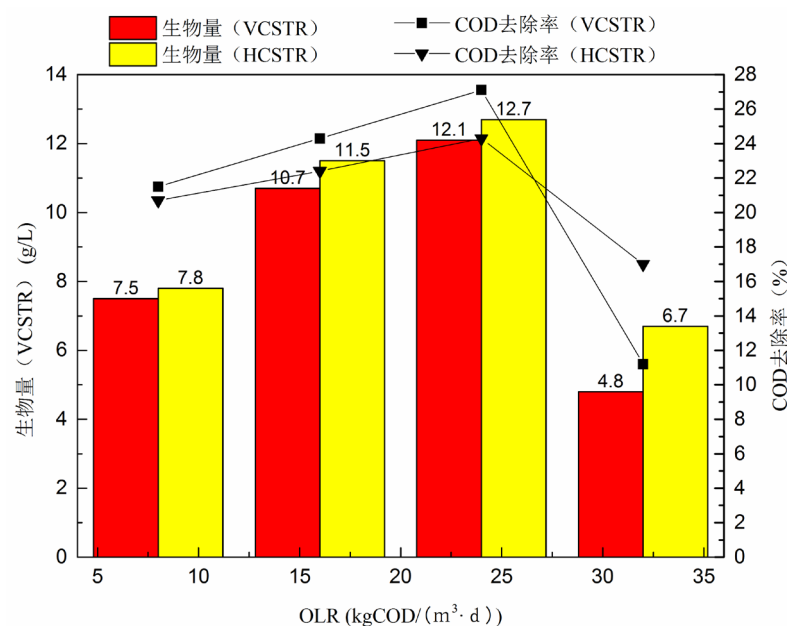


Figure 4. Relationship between biomass and COD removal rate with OLR in VCSTR and HCSTR bio hydrogen production reactors

图 4. VCSTR 和 HCSTR 生物制氢反应器中生物量和 COD 去除率与 OLR 的关系

3) HCSTR 反应器更能够有效保持微生物生物量。在最佳有机负荷($OLR = 24 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)时, VCSTR 反应器和 HCSTR 反应器的生物量分别为 12.1 gVSS/L 、 12.7 gVSS/L 。HCSTR 反应器的生物量更高,有效容积的增加意味着废水处理量的增加,需要更好的三相分离效果。与 VCSTR 反应器相比,HCSTR 反应器更能够有效保持微生物生物量。

基金项目

省自然科学基金(No. E2016039), 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题项目(No. 2012DX04)。

参考文献

- [1] Lee, H.S., Vermaas, W.F.J. and Rittmann, B.E. (2010) Biological Hydrogen Production: Prospects and Challenges. *Trends in Biotechnology*, **28**, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.01.007>
- [2] Wong, Y.M., Wu, T.Y. and Juan, J.C. (2014) A Review of Sustainable Hydrogen Production Using Seed Sludge via Dark Fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **34**, 471-482. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.008>
- [3] Li, Y.F., Zhang, J.W., Han, W., et al. (2011) Review on Engineering of Fermentative Biohydrogen Production. *Advanced Materials Research*, **183-185**, 193-196.
- [4] 王磊, 谢丽, 罗刚, 周琪. 反应器类型对生物厌氧发酵产氢的影响研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2012, 14(2): 134-144.
- [5] 才金玲, 王广策. 发酵生物制氢反应器研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 78-84.
- [6] Li, C.L. and Fang, H.H.P. (2007) Fermentative Hydrogen Production from Wastewater and Solid Wastes by Mixed Cultures. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **37**, 1-39. <https://doi.org/10.1080/10643380600729071>
- [7] Lo, Y.C., Lee, K.S., Lin, P.J., et al. (2009) Bioreactors Configured with Distributors and Carriers Enhance the Performance of Continuous Dark Hydrogen Fermentation. *Bioresource Technology*, **100**, 4381-4387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.024>
- [8] Lin, C.N., Wu, S.Y., Chang, J.S., et al. (2009) Biohydrogen Production in a Three-Phase Fluidized Bed Bioreactor Using Sewage Sludge Immobilized by Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. *Bioresource Technology*, **100**, 3298-3301. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.027>
- [9] Zhang, Z.P., Adav, S.S., Show, K.Y., et al. (2008) Characteristics of Rapidly Formed Hydrogen-Producing Granules and Biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, **101**, 926-936. <https://doi.org/10.1002/bit.21956>
- [10] Zhang, Z.P., Show, K.Y., Tay, J.H., et al. (2008) Biohydrogen Production with Anaerobic Fluidized Bed Reactors—A Comparison of Biofilm-Based and Granule-Based Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 1559-1564. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.048>
- [11] Hafez, H., Baghchehsaraee, B., Nakhla, G., et al. (2009) Comparative Assessment of Decoupling of Biomass and Hydraulic Retention Times in Hydrogen Production Bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 7603-7611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.060>
- [12] Younesi, H., Najafpour, G.K., Ku Ismail, S., et al. (2008) Biohydrogen Production in a Continuous Stirred Tank Bioreactor from Synthesis Gas by Anaerobic Photosynthetic Bacterium: *Rhodospirillum rubrum*. *Bioresource Technology*, **99**, 2612-2619. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.059>
- [13] Ding, J., Wang, X., Zhou, X.F., et al. (2010) CFD Optimization of Continuous Stirred-Tank (CSTR) Reactor for Biohydrogen Production. *Bioresource Technology*, **101**, 7005-7013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.146>
- [14] Ri, P.C., Ren, N.Q., Ding, J., Kim, J.S., et al. (2017) CFD Optimization of Horizontal Continuous Stirred-Tank (HCSTR) Reactor for Bio-Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 9630-9640. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.035>
- [15] 国家环保局《水与废水监测分析方法》编委会. 水与废水监测分析方法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [16] 昌盛, 刘枫. 不同 pH 下糖蜜废水的厌氧产酸发酵类型及微生物群落结构解析[J]. 环境科学研究, 2016, 29(9): 1370-1377.
- [17] 李建政, 任南琪, 秦智, 等. 产酸相反应器快速启动和乙醇型发酵菌群驯化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(5): 591-594.

-
- [18] Ren, N.Q., Wang, B. and Huang, J.C. (1997) Ethanol-Type Pefermentation from Carbohydrate in High Rate Acidogenic Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, **54**, 428-433.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19970605\)54:5<428::AID-BIT3>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19970605)54:5<428::AID-BIT3>3.0.CO;2-G)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org