



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112714793 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 201980061394.2

大卫·艾伦·索尔特

(22) 申请日 2019.09.17

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

(30) 优先权数据

11332

62/732,695 2018.09.18 US

代理人 刘明海 胡彬

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2021.03.18

C12P 3/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C01B 3/02 (2006.01)

PCT/CA2019/051318 2019.09.17

C02F 1/66 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C02F 11/02 (2006.01)

W02020/056504 EN 2020.03.26

C02F 3/00 (2006.01)

(71) 申请人 格林菲尔德全球有限公司

C12M 1/00 (2006.01)

地址 加拿大安大略省

C12M 1/12 (2006.01)

(72) 发明人 希沙姆·穆罕默德·哈菲兹

C12P 1/00 (2006.01)

阿沙尔·赛义德

C12P 7/02 (2006.01)

克里斯托弗·布鲁斯·布拉特

C12P 7/40 (2006.01)

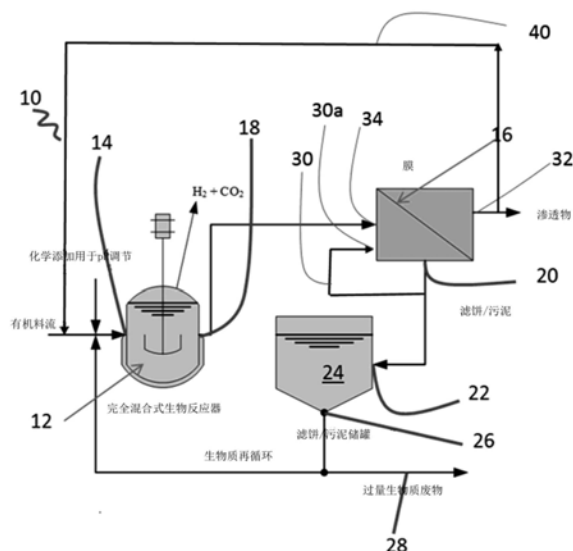
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

高速率酸化和有机固体增溶方法

(57) 摘要

公开了一种用于原料例如市政源分离的有机物、市政污水污泥和各种工业有机废物的高速率酸化和有机固体增溶的方法和系统。所述方法和系统特征在于完全混合式生物反应器,所述完全混合式生物反应器包含产氢微生物、位于所述生物反应器下游的错流膜单元或膜模块、用于从膜单元或模块接收浓缩微生物的储罐以及使所需量的生物质从储罐再循环到生物反应器的连接装置。这种配置使固体停留时间(SRT)与水力停留时间(HRT)解耦,并导致高增溶率。



1. 一种用于高速率酸化、有机固体增溶和生物氢生产的系统,所述系统包含:

a) 高速率酸化器,其包括完全混合式生物反应器,所述完全混合式生物反应器包含用于将有机料流接收到所述完全混合式生物反应器中的入口和用于排出输出料流的出口,

其中进入完全混合式生物反应器的有机料流被水解性、酸化性且产氢的微生物微生物分解,以主要产生氢气和二氧化碳、以及VFA和伯醇的混合物,并且其中氢气和二氧化碳从完全混合式生物反应器中排出,并且其中含有VFA、伯醇以及水解性、酸化性且产氢的微生物的输出料流从完全混合式生物反应器中排出,

b) 位于所述完全混合式生物反应器下游的膜单元,其包含一个或多个微滤膜,并包含第一侧和第二侧,第一侧包含膜入口、再循环入口和膜浓缩物出口,第二侧包含渗透物出口,

膜单元上的膜入口与完全混合式生物反应器的出口液压连接,用于接收来自所述完全混合式生物反应器的输出料流,

其中主要含有VFA和伯醇的渗透物流过一个或多个微滤膜,并通过膜渗透物出口排出,其中膜浓缩物输出料流中的微生物被浓缩在膜单元的第一侧上,

c) 包含储罐入口和储罐出口的储罐,

膜单元的膜浓缩物出口液压连接至储罐入口,所述储罐入口用于接收来自膜单元的第一侧的浓缩的水解性、酸化性且产氢的微生物,

储罐出口液压连接至完全混合式生物反应器,用于将所需量的生物质从储罐再循环至所述完全混合式生物反应器,并液压连接至储罐的输出导管,用于排出过量的生物质。

2. 如权利要求1所述的系统,其进一步包含再循环导管,所述再循环导管液压连接膜单元的浓缩物出口和再循环入口。

3. 如权利要求1或2所述的系统,其进一步包含循环导管,所述循环导管液压连接至渗透物出口和完全混合式生物反应器的入口。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的系统,其进一步包含与完全混合式生物反应器相联的温度控制器,用于控制完全混合式生物反应器的内容物的温度。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的系统,其进一步包含分配器,用于将营养物和/或pH调节化合物分配到完全混合式生物反应器中。

6. 根据权利要求5所述的系统,其中所述营养物是以下中的任意一种或组合:含氮化合物;含磷化合物;微量金属,包括铁、锰、镁、钙、钴、锌、镍和铜。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的系统,其中所述产氢微生物包括丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和丁酸梭菌中的任意一种或组合。

8. 一种用于由生物质连续产氢气的方法,所述方法包含:

a) 接种含有微生物混合物的完全混合式生物反应器,所述微生物混合物包括产氢微生物;

b) 使有机料流连续地流入完全混合式生物反应器中;

c) 使用产氢微生物以在完全混合式生物反应器中连续分解生物质和产生氢气、二氧化碳气体和含有挥发性脂肪酸混合物、伯醇和微生物混合物的液体流出物;

d) 从完全混合式生物反应器中连续排放氢气和二氧化碳气体;和

e) 将固体停留时间与水力停留时间解耦,并通过将包含挥发性脂肪酸混合物、伯醇和

微生物混合物的输出物流到位于完全混合式生物反应器下游的微滤膜来控制输出料流的VCF,和将产氢微生物和/或生物质浓缩在所述膜的第一侧,并使液体渗透物流过所述膜到膜的第二侧,

f) 使所述膜的第一侧上的浓缩的产氢微生物和/或生物质流到储罐,并将一部分微生物和/或生物质再循环到完全混合式生物反应器,并将剩余部分的生物质以过量废物流从储罐中排出,和

g) 将渗透物从膜的第二侧排出至随后的下游过程和/或将其部分循环至完全混合式生物反应器。

9. 根据权利要求8所述的方法,其包括控制完全混合式生物反应器的温度。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中完全混合式生物反应器的所述温度保持在20℃至约70℃的温度范围内。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的方法,其包含将营养物和/或pH调节化合物中的任一种或组合分配到完全混合式生物反应器中。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述营养物是以下中的任意一种或组合:含氮化合物;含磷化合物;微量金属,包括铁、锰、镁、钙、钴、锌、镍和铜。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述pH调节化合物包括但不限于苏打灰、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化镁、硝酸和盐酸。

14. 根据权利要求8至13中任一项所述的方法,其中所述产氢微生物包括丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和丁酸梭菌中的任意一种或组合。

15. 根据权利要求8至14中任一项所述的方法,其中所述有机料流包含至多约15%TSS。

16. 根据权利要求8至15中任一项所述的方法,其中所述SRT在约1.6天至约4.5天之间。

17. 根据权利要求8至16中任一项所述的方法,其中所述HRT在约6小时至约18小时之间。

18. 根据权利要求8至17中任一项所述的方法,其中所述VCF在约1.5至约2.2之间。

高速率酸化和有机固体增溶方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年9月18日提交的美国临时专利申请US 62/732,695的优先权，其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开通常涉及用于原料的高速率酸化和有机固体增溶的方法和系统，所述原料例如来自玉米基乙醇工厂的稀釜馏物，市政源分离的有机物，市政污水污泥和各种工业有机废物。

背景技术

[0004] 连续搅拌釜反应器 (CSTR) 是连续生产氢气的最广泛使用的系统 (Li和Fang, 2007年)。由于在CSTR中生物质固体停留时间 (SRT) 与水力停留时间 (HRT) 相同，因此其在混合液中的浓度受到对于高产氢率最佳的建议的1-12h HRT的高度影响 (Li和Fang, 2007年)。0.333h⁻¹的混合培养的最大比生长速率 (μ_{max}) (Horiuchi等人, 2002) 对应于3.0h的SRT_{min}。

[0005] 然而，由于严重的细胞洗出和系统故障，高稀释率导致反应器中生物质含量显著下降 (Wu等人, 2008)。氢生物反应器中SRT与HRT的解耦主要是通过通过在包括以下的几种介质上使用生物膜实现的：合成塑料介质和经处理的厌氧粒状污泥 (Das等人, 2008)、活性炭、膨胀粘土和丝瓜络 (Chang等人, 2002年) 和玻璃珠 (Zhang等人, 2006年)。酸化过程中产生甲烷细菌的问题对过程稳定性产生不利影响，这对于持续的挥发性脂肪酸 (VFA) 和氢产生至关重要，并显著减少固体增溶。另外，在酸化培养基中产生甲烷菌导致工艺失败，因为产甲烷菌迅速占主导，超过酸化剂、水解器和产氢微生物。高速率酸化需要在10,000mg/L至70,000mg/L (即1%至7%) 范围内的悬浮固体 (SS) 和10,000mg/L至140000mg/L (即1%至14%) 范围内的总固体 (TS) 的高浓度下运行，而以1小时至36小时范围内的短HRT运行。在一些研究的文献中已经报道了使用膜来保留生物质。然而，这样的研究或者是在主工艺生物反应器中使用浸没膜模块进行的，和/或以分批补料的方式进行的，和/或对主要含有可溶性碳水化合物即没有悬浮固体的合成原料进行的。此外，没有对SRT的控制。SRT由关于生物反应器体积和膜保留固体效率的系统配置决定。

[0006] 诸如WO 2010/085893中描述的先前系统描述了使用重力沉降器将SRT与HRT解耦。在该在先申请中，原料被限制为约1% TSS。TSS的这种限制是由于使用了重力沉降器，当原料% TSS增加超出1%时，重力沉降器的悬浮固体分离效率低。这导致对SRT的控制不足，并且由于缺乏生物活性以及随后澄清器中悬浮固体的增溶而加剧了无法将SRT与HRT有效解耦的情况。另外，如WO 2010/08593中所述，重力沉降器在生物学上被认为是惰性容器。因此，估计SRT忽略了重力沉降器容器中的任何生物量库存。换句话说，重力沉降器中没有有机悬浮固体的酸化。

[0007] 因此，提供一种用于高速率酸化的方法和系统将是有利的，该方法和系统将固体停留时间 (SRT) 与水力停留时间 (HRT) 解耦，从而避免了一些上述不希望的限制。

发明内容

[0008] 一方面,提供了一种用于高速率酸化、有机固体增溶和生物氢生产的系统,所述系统包含:

[0009] a) 高速率酸化器,其包括完全混合式生物反应器,所述完全混合式生物反应器包含用于将有机料流接收到所述完全混合式生物反应器中的入口和用于排出输出料流的出口,

[0010] 其中进入完全混合式生物反应器的有机料流被水解性、酸化性且产氢的微生物微生物分解,以主要产生氢气和二氧化碳、以及VFA和伯醇的混合物,并且其中氢气和二氧化碳从完全混合式生物反应器中排出,并且其中含有VFA、伯醇以及水解性、酸化性且产氢的微生物的输出料流从完全混合式生物反应器中排出,

[0011] b) 位于所述完全混合式生物反应器下游的膜单元,其包含一个或多个微滤膜,并包含第一侧和第二侧,第一侧包含膜入口、再循环入口和膜浓缩物出口,第二侧包含渗透物出口,

[0012] 膜单元上的膜入口与完全混合式生物反应器的出口液压连接,用于接收来自所述完全混合式生物反应器的输出料流,

[0013] 其中主要含有VFA和伯醇的渗透物流过一个或多个微滤膜,并通过膜渗透物出口排出,

[0014] 其中膜浓缩物输出料流中的微生物被浓缩在膜单元的第一侧上,

[0015] c) 包含储罐入口和储罐出口的储罐,

[0016] 膜单元的膜浓缩物出口液压连接至储罐入口,所述储罐入口用于接收来自膜单元的第一侧的浓缩的水解性、酸化性且产氢的微生物,

[0017] 储罐出口端液压连接至完全混合式生物反应器,用于将所需量的生物质从储罐再循环至所述完全混合式生物反应器,并液压连接至储罐的输出导管,用于排出过量的生物质。

[0018] 在一个实施例中,进一步包含再循环导管,所述再循环导管液压连接膜单元的浓缩物出口和再循环入口。

[0019] 在一个实施例中,进一步包含循环导管,所述循环导管液压连接至渗透物出口和完全混合式生物反应器的入口。

[0020] 在一个实施例中,进一步包含与完全混合式生物反应器相联的温度控制器,用于控制完全混合式生物反应器的内容物的温度。

[0021] 在一个实施例中,进一步包含分配器,用于将营养物和/或pH调节化合物分配到完全混合式生物反应器中。

[0022] 在一个实施例中,其中营养物是以下中的任意一种或组合:含氮化合物;含磷化合物;微量金属,包括铁、锰、镁、钙、钴、锌、镍和铜。

[0023] 在一个实施例中,其中产氢微生物包括丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和丁酸梭菌中的任意一种或组合。

[0024] 一方面,提供了一种用于由生物质连续产氢的方法,所述方法包含:

[0025] a) 接种含有微生物混合物的完全混合式生物反应器,所述微生物混合物包括产氢微生物;

- [0026] b) 使有机料流连续地流入完全混合式生物反应器中；
- [0027] c) 使用产氢微生物以在完全混合式生物反应器中连续分解生物质和产生氢气、二氧化碳气体和含有挥发性脂肪酸混合物、伯醇和微生物混合物的液体流出物；
- [0028] d) 从完全混合式生物反应器中连续排放氢气和二氧化碳气体；和
- [0029] e) 将固体停留时间与水力停留时间解耦，并通过将包含挥发性脂肪酸混合物、伯醇和微生物混合物的输出物流到位于完全混合式生物反应器下游的微滤膜来控制输出料流的VCF，将产氢微生物和/或生物质浓缩在所述膜的第一侧，并使液体渗透物流过所述膜到膜的第二侧，
- [0030] f) 使所述膜的第一侧上的浓缩的产氢微生物和/或生物质流到储罐，并将一部分微生物和/或生物质再循环到完全混合式生物反应器，并将剩余部分的生物质以过量废物料流从储罐中排出，和
- [0031] g) 将渗透物从膜的第二侧排出至随后的下游过程和/或将其部分循环至完全混合式生物反应器。
- [0032] 在一个实施例中，包括控制完全混合式生物反应器的温度。
- [0033] 在一个实施例中，其中完全混合式生物反应器的所述温度保持在20℃至约70℃的温度范围内。
- [0034] 在一个实施例中，包含将营养物和pH调节化合物中的任一种或组合分配到完全混合式生物反应器中。
- [0035] 在一个实施例中，其中营养物是以下中的任意一种或组合：含氮化合物；含磷化合物；微量金属，包括铁、锰、镁、钙、钴、锌、镍和铜。
- [0036] 在一个实施例中，其中所述pH调节化合物包括但不限于苏打灰、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化镁、硝酸和盐酸。
- [0037] 在一个实施例中，其中产氢微生物包括丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和丁酸梭菌中的任意一种或组合。
- [0038] 在一实施例中，其中有机料流包含至多约15%TSS。
- [0039] 在一实施例中，其中SRT在约1.6天至约4.5天之间。
- [0040] 在一实施例中，其中HRT在约6小时至约18小时之间。
- [0041] 在一实施例中，其中VCF在约1.5至约2.2之间。
- [0042] 通过参考以下详细描述和附图，可以认识到对本发明的功能和有利方面的进一步理解。

附图说明

- [0043] 现在将仅通过示例的方式参考附图来描述本公开的实施方案。
- [0044] 图1是示出用于采用本文所述方法的实施例的本系统实施例的框图。
- [0045] 图2是示出用于采用本文所述方法的实施例的本系统实施例的框图。
- [0046] 图3描绘了膜单元的实施例。

具体实施方式

- [0047] 如上所述，诸如W0 2010/085893中描述的先前系统描述了使用重力沉降器将SRT

与HRT解耦。在该在先申请中,原料被限制为约1%TSS。TSS的这种限制是由于使用了重力沉降器,当原料%TSS增加超出1%时,重力沉降器的悬浮固体分离效率低。这导致对SRT的控制不足,并且不能将SRT与HRT有效解耦。

[0048] 本文描述了一种系统和方法,以实现含最高达15%TSS的原料的SRT的改善的控制,从而实现原料中15%至65%的%TSS范围的悬浮固体的优异增溶,并获得了高的挥发性脂肪酸(VFA)产率,范围为相对于原料中含有VFA,0.1mg VFA/mg TSS至0.4mg VFA/mg TSS_{进料}增量。具有非常低悬浮固体的渗透物料流的内部再循环允许处理最多达15%TSS的高悬浮固体原料。

[0049] 图1和图2描绘了用于高速率酸化、有机固体增溶和由有机料流(也称为原料)生产生物氢的系统(10)的实施例。图3描绘了膜单元的实施例。

[0050] 系统(10)包含完全混合式生物反应器(12)、膜单元(16)和滤饼/污泥存储/酸化罐(24)。

[0051] 已确定与不提供任何明显增溶的重力沉降器技术相比,结合使用膜单元(16)和滤饼/污泥存储/酸化罐(24)除产生氢以外,还导致令人惊讶的高增溶率。需要滤饼/污泥存储/酸化罐来进行过程控制,以及增加的增溶的意想不到的积极优势。

[0052] 如本文所用,短语“完全混合式生物反应器”是指机械或液压搅拌的容器,所述容器包括悬浮液中的微生物和生长培养基,所述生长培养基通常由营养物例如有机碳、含氮化合物、含磷化合物和微量矿物质溶液组成。

[0053] 滤饼/污泥存储/酸化罐在生物学上是活性容器。所述罐含有大量的水解性、酸化性且产氢的微生物,并且设计为以活塞流模式或连续搅拌罐式反应器模式运行。

[0054] 如本文所用,短语“有机料流”是指包括碳和氢的料流,例如但不限于醇、酮、醛、挥发性脂肪酸、酯、羧酸、醚、碳水化合物、蛋白质、脂质、多糖、单糖、纤维素和核酸。

[0055] 可以从一种或多种原料中获得有机料流,所述原料包括但不限于玉米基乙醇厂的稀釜馏物、市政源分离的有机物、市政污水污泥和各种工业有机废物。

[0056] 参考附图的具体实施例,系统(10)包含高速率酸化器,所述高速率酸化器包括具有入口(14)和出口(18)的完全混合式生物反应器(12)。入口(14)用于将有机料流接收到所述完全混合式生物反应器(12)中。出口(18)用于从完全混合式生物反应器(12)排出反应产物的输出物。

[0057] 膜单元(16)包含一个或多个微滤膜,位于所述完全混合式生物反应器(12)的下游,并且包含第一侧和第二侧。第一侧包含膜入口(34)、再循环入口(30a)和膜浓缩物出口(20)。第二侧包括渗透物出口(32)。

[0058] 膜单元入口(34)用于接收来自所述完全混合式生物反应器(14)的输出物。膜单元(16)经由所述完全混合式生物反应器(14)的出口(18)和膜单元(16)的膜单元入口(34)液压连接至混合式生物反应器(12)。

[0059] 任选地,渗透物出口通过循环导管(40)液压连接至入口(14)。

[0060] 滤饼/污泥存储/酸化罐(24)包括滤饼/污泥存储/酸化罐入口(22)和滤饼/污泥存储/酸化罐出口(26)。

[0061] 膜浓缩物出口(20)液压连接到滤饼/污泥存储/酸化罐(24)的滤饼/污泥存储/酸化罐入口(22)。

[0062] 任选地,再循环导管(30)将来自膜浓缩物出口(20)的流体再循环到所述膜单元(16)的第一侧上的再循环入口(30a)。这种再循环可以减少结垢。结垢可以在短时间内通过预定的原地清洗(CIP)(36)来逆转。

[0063] 滤饼/污泥存储/酸化罐出口(26)液压连接至完全混合式生物反应器(14),以将所需量的生物质从滤饼/污泥存储/酸化罐(24)再循环至所述完全混合式生物反应器(14),并包括来自滤饼/污泥存储/酸化罐(24)的底部的输出导管(28),用于排出过量的生物质。

[0064] 膜单元(16)包括一个或多个微滤膜,并允许利用微滤(也称为MF)进行分离,其中使流体通过微滤膜以从过程液体中分离微生物和悬浮颗粒。微滤膜包含多个孔。

[0065] 所选择的微滤膜的孔径可随条件而变化。

[0066] 在一些实施例中,微滤膜的孔径被选择为防止微滤膜进料中99%或更多的悬浮固体和细菌从膜单元(16)的第一侧穿过膜单元(16),并且足够大以允许渗透物在膜两侧的压降最小的情况下流过膜。

[0067] 诸如水、一价离子(例如,钠、氯离子)、溶解的有机物和小胶体的颗粒穿过膜的孔。

[0068] 膜的优选孔径的选择取决于膜进料的粒度分布、细菌的大小和/或从膜进料中除去液体的难易程度等。

[0069] 在一些实施例中,膜的孔径在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围内,并且将悬浮颗粒和大细菌从过程流体中分离。在一些实施例中,膜的孔径在约 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.4\mu\text{m}$ 的范围内。

[0070] 膜可由多种材料制成,包括但不限于有机膜和/或无机膜。

[0071] 有机膜可由以下材料制成,例如但不限于醋酸纤维素(CA)、聚砜(PS)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)和聚酰亚胺(PI)。

[0072] 无机膜可以由例如但不限于陶瓷和/或各种烧结金属的材料制成。

[0073] 可以将微滤膜制成螺旋卷式单元或管状单元。通常,在处理具有大量悬浮固体材料的液体时,使用管状膜单元。

[0074] 连续运行微滤膜通常以错流过滤模式运行,在该模式下,过程流体跨越膜表面再循环以减少结垢。结垢可以在短时间内通过预定的原地清洗(CIP)来逆转。

[0075] 图2描绘了本文描述的系统的工艺配置的实施例,并且包括完全混合式生物反应器(12)、膜单元(16)以及滤饼/污泥存储/酸化罐(14)。

[0076] 图3描绘了膜单元的实施例,该膜单元由典型的冗余4膜模块组件(16)组成。膜错流再循环(30)通过再循环泵(31)实现,并且使用泵(35)将渗透物产物(32)从系统中排出。利用来自再循环泵(31)的压力将浓缩的输出料流(20)从系统中排出。浓缩物出口料流(20)上的控制装置维持再循环泵(31)上的背压,以提供提取通过膜组件(16)的渗透物的足够驱动力。将进料料流(34)以受控的速率引入再循环料流(30)中。控制再循环泵(31)流量以减少膜组件(16)结垢。膜需要定期清洁并使用CIP系统(36)。

[0077] 体积浓度因子(VCF)是一个控制变量,其最大可达到值是以下的函数:考虑到物料搬运设备(例如具有离心泵)的局限性,可转移到下游单元操作中的废弃物料流中的最大%TSS,这可能在18-20%TSS的范围内;过程中发生的%TSS增溶;进入进料料流中的%TSS。

[0078] 仅当输入进料料流的%TSS高(通常 $>8\%$ TSS)且系统无法维持所需的VCF来实现所需的SRT时,才需要渗透物循环。

[0079] 该过程的主要控制参数是SRT和HRT,其相关方程式如下所示:

$$[0080] \quad SRT = \frac{V_{BHR} * TSS_{BHR} + V_{SLT} * TSS_{SLT}}{Q_{\text{渗透物}} * TSS_{\text{渗透物}} + Q_{\text{吹扫}} * TSS_{SLT}} \quad (\text{方程1})$$

[0081] 由于膜的性质和孔径,渗透物料流的悬浮固体量将可忽略不计,因此:

$$[0082] \quad TSS_{\text{渗透物}} \approx 0 \text{ 和 } VCF = \frac{TSS_{SLT}}{TSS_{BHR}}$$

[0083] SRT方程简化为:

$$[0084] \quad HRT = \frac{V_{BHR}}{Q_{\text{进料}}} * 24 \quad (\text{方程3})$$

[0085] 其中;

[0086] SRT=固体停留时间,天,描述为系统中保留的悬浮固体质量除以悬浮固体质量离开系统的速率。

[0087] HRT=水力停留时间,小时。

[0088] VBHR=生物氢反应器控制体积, m³。

[0089] VSLT=滤饼/污泥存储/酸化罐控制体积, m³。

[0090] Q进料=到BHR的原料流量, m³/d。

[0091] Q循环=污泥从滤饼/污泥存储/酸化罐到BHR的流量, m³/d。

[0092] VCF=体积浓度因子

[0093] 有效控制SRT和HRT的方法由上式2和3描述。

[0094] 对于给定的原料流量(Q_{进料}),生物氢反应器的控制体积由所需的HRT确定。为了建立所需的SRT,需要结合污泥再循环(Q_{循环})、VCF和控制污泥体积(VSLT)。需要选择膜容量(即表面积)来控制原料(Q_{进料})和污泥再循环(Q_{循环})之和。

[0095] 从SRT方程式可以明显看出,滤饼/污泥存储/酸化罐对于在系统中实现最佳SRT以及在任何有机或液压冲击负载下保持过程稳定性至关重要。没有滤饼/污泥存储/酸化罐的情况下,没有SRT的控制。

[0096] 控制膜VCF以达到在膜废弃物料流中所需的固体浓度,提供精确的SRT控制,从而相对于使用澄清器进行重力沉降器,提供在悬浮固体增溶效率和挥发性脂肪酸产率方面显著改善的性能。

[0097] 相反,在使用澄清器的应用中,控制SRT的唯一手段是通过控制污泥废物流速。而且,在澄清器中,上清液、循环料流或吹扫料流中悬浮固体的浓度由固体的沉降效率决定,该沉降效率取决于固体的物理性质。由于澄清器被认为是惰性容器,因此在估算SRT时,可以忽略澄清器底部的污泥体积(如果有)。

[0098] 为了获得用于将悬浮固体转化成VFA的期望性能,可以将SRT控制在1.6至4.5天的范围内,优选在1.8至2.5天的范围内。HRT可以控制在6至18小时的范围内,优选在8至16小时的范围内。

[0099] VCF操作设定值将取决于原料的性质和物理特性,但是通常将在1.5至2.2的范围内。

[0100] 例如,增加污泥罐存储体积将允许在污泥罐中较低的悬浮固体浓度下运行,以维持所需的SRT,这对于膜进料中相同的%TSS,转化为较低的VCF设定值。

[0101] 在一个实施例中,为了使酸化过程的性能最大化,系统在1小时至36小时之间的HRT下运行。SRT控制在1.6天到4.5天之间。储罐(24)位于膜单元(16)的下游。储罐(24)体积被设计为通过提供高活性细菌菌群来在系统中提供所需的SRT,所述细菌菌群可包括但不限于丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和/或丁酸梭菌,污泥储罐对于在系统中实现最佳SRT以及在任何有机或液压冲击负载下保持过程稳定性至关重要。没有储罐的情况下,没有SRT的控制。控制膜VCF以获得浓缩物中所需的固体浓度。将浓缩物料流进料到污泥储罐。使用连接至污泥储罐(24)底部的污泥废物泵和污泥循环泵可精确控制SRT。在一些实施例中,泵可以包括离心泵、螺杆泵、活塞泵或齿轮泵。

[0102] 系统可在最高约70,000mg/L(即约7%wt/vol)的高SS浓度和最高约144,000mg/L(即约14%wt/vol)的TS的原料上运行。在一个实例中,原料SS浓度在约10,000mg/L至70,000mg/L的范围内,即1%wt/vol至7%wt/vol,TS的范围为10,000mg/L至140000mg/L,即1%至14%,同时以1小时至36小时的短HRT运行。污泥储罐中存有用膜单元保留的浓缩的酸化性细菌菌群。污泥储存罐(24)中SS的浓度受到控制,且可以高达18%。污泥储罐(24)中的TS浓度可达到20%。在1.6天至4.5天之间的SRT控制通过以下实现:控制膜VCF、过量生物质废物泵的流量以及生物质循环泵的流量。根据原料SS浓度和粒度、COD水平和组成,根据上面定义的过程HRT和SRT范围调整系统的HRT和SRT。

[0103] 在一个实施例中,在运行中,在完全混合式生物反应器(12)中,进入完全混合式生物反应器(12)的有机料流(图1中标记为有机料流)被水解性、酸化性且产氢的微生物(可包括但不限于丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和/或丁酸梭菌)微生物分解为主要的氢气和二氧化碳,以及挥发性脂肪酸和伯醇的混合物。氢气(H₂)和二氧化碳(CO₂)从完全混合式生物反应器(12)排出,而含有挥发性脂肪酸、伯醇以及水解性、酸化性且产氢的微生物的液体流出物则从完全混合式生物反应器(12)的出口(18)流到膜单元(16)。

[0104] 如本文所用,短语“水解性、酸化性且产氢的微生物”是指能够在厌氧条件下使有机物发酵以产生氢、二氧化碳以及各种有机酸和醇的微生物。

[0105] 当在膜单元(16)中时,微生物被浓缩在膜单元(16)的第一侧上,并通过膜浓缩物出口(20)被送至储罐(24)。

[0106] 主要含有挥发性脂肪酸和伯醇的液体渗透物从膜单元(16)的第二侧通过渗透物出口(32)流入任何后续过程(未示出)或可以经由再循环导管(40)部分循环回到前端进料料流,并且其中将浓缩的水解性、酸化性且产氢的微生物和生物质/悬浮固体送到储罐(24),从储罐(24)中将它们再循环回到完全混合式生物反应器(12)。

[0107] 系统还优选地包括用于控制完全混合式生物反应器(12)中的温度的温度控制器。生物反应器(12)内容物的温度保持在约20℃至约70℃之间的典型温度范围。

[0108] 系统可进一步包括分配器(未示出),用于将营养物和pH调节化合物分配到完全混合式生物反应器(14)中。营养物可以是但不限于以下中的任意一种或组合:含氮化合物;含磷化合物;微量金属,包括铁、锰、镁、钙、钴、锌、镍和铜。pH调节化合物包括但不限于苏打灰、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化镁、硝酸和盐酸。

[0109] 水解性、酸化性且产氢的微生物的实例包括但不限于丙酮丁醇梭菌、苏云金芽孢杆菌和丁酸梭菌。

[0110] pH调节化合物的实例包括但不限于苏打灰、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧

化镁、硝酸和盐酸。

[0111] 为了更好地理解本文所述的发明,阐述了以下实施例。应该理解,这些实施例仅用于说明目的。因此,它们无意于也不以任何方式限制本发明的范围。

[0112] 实施例

[0113] 系统的演示规模版本使用玉米基乙醇工厂的稀釜馏物以24小时/天/7天/周的连续模式运行了8个月。系统容量为每天1吨干固体。系统由5.5m³体积的完全混合式生物反应器、5m³体积的污泥罐和四个孔径为0.2微米的错流膜组件组成。膜以微滤水平进行分离。膜具有足够的柔韧性,从而可以通过膜堆(membrane skid)上的称为体积浓度因子(VCF)的参数来控制浓缩物的浓度。

[0114] 膜VCF的调节对SRT有影响。使用膜时,污泥罐中持有大量的浓缩污泥。较高的VCF会增加浓缩物中悬浮固体的浓度,从而增加SRT。另外,如果调节或最小化了从储罐中排出的浓缩物,则可以根据需要进一步提高或调节SRT。在中温和高温运行期间,系统已以12小时的HRT运行。SRT已控制在3天。使用连接至污泥储罐底部的污泥废物泵和污泥循环泵并通过调节膜VCF在1.8至2.4之间来控制SRT。来自膜的所有渗透物被排放到下游过程,而没有再循环到前端进料料流。系统配有热交换器,在37℃的中温温度下运行了12周,然后在55℃的高温下运行了12周。生物反应器中的pH保持在5.2-5.6之间。

[0115] 每天监控系统,每周收集3次来自各种过程料流的样品进行分析。分析样品的总化学需氧量(TCOD)、可溶性化学需氧量(SCOD)、总固体(TS)、挥发性固体(VS)、总悬浮固体(TSS)、挥发性悬浮固体(VSS)和总挥发性脂肪酸(TVFA)。使用质量流量计连续测量生物气质量。使用气相色谱仪(SRI 8610C, SRI Instruments, Torrance, CA)来分析生物气成分,该色谱仪的热导检测器(TCD)温度为60℃,分子筛柱(分子筛6;目80/100,6英尺,1/8英寸),温度为150℃。用氮(99.999%, PraxAir, 加拿大)作为载气,流速为20mL/min。

[0116] TVFA、TCOD和SCOD使用紫外-可见分光光度计(DR6000, HACH, 加拿大)测量。使用配备了火焰离子化检测器(FID) (SRI 8610C, SRI Instruments, Torrance, CA) 和MXT-WAX毛细管柱(30m×0.53mm, ID 0.53mm, Restek Co., 美国)的GC分析VFA的各种成分。柱温箱的初始温度为80℃,以3℃/min的温度梯度升至180℃。检测器的温度设定为200℃。氮(99.999%, PraxAir, 加拿大)以恒定压力8psi用作载气。氢气和空气(PraxAir, 加拿大)分别以25和250mL/min的恒定流量用于FID。使用标准溶液(46975-U, Sigma-Aldrich, 加拿大)对GC-FID进行校准。在分析之前,所有样品均用磷酸(PX0996-6, HPLC级, EM Science, 美国)酸化,并使用注射器过滤器(亲水PTFE注射器过滤器, 0.2µm, Acrodisc, 美国)过滤。此外,通过0.45µm滤纸过滤样品后,使用标准方法[APHA, 1995]测量TSS和VSS浓度,同时分析可溶性参数。每周进行一次固体和TCOD质量平衡,以计算增溶效率、VFA生产率、固体停留时间和其他必要的过程关键性能指标(KPI)。

[0117] 系统已使用来自位于安大略省市政废水处理厂的二级消化池的厌氧污泥启动。在启动时,将污泥预热至70℃以抑制产甲烷活性。来自玉米基乙醇工厂的稀釜馏物的特征如下:TCOD为110-150kg/m³, SCOD为50kg/m³-70kg/m³, TS为60-80kg/m³, VS为55-75kg/m³, TSS为35-50kg/m³, VSS为32-45kg/m³, TVFA为0.5-3kg/m³, pH为3-4。

[0118] 中温运行

[0119] 启动8天后,系统达到稳态条件,并在稳态条件下运行8周。SS的增溶效率为32%至

46%，平均为40%。渗透物中总挥发性脂肪酸 (TVFA) 的浓度范围为10,000mg/L至15,000mg/L，平均为12,500mg/L。乙酸酯是VFA的主要成分，达到最高5,000mg/L的浓度。平均生物气产量为50kg/天。生物气中氢气的浓度范围为60体积%至70体积%，其余为二氧化碳。在整个中温运行中均未检测到任何甲烷气体。

[0120] 高温运行

[0121] 在2周的时间内，系统温度从37℃逐渐升高到55℃。该系统在55℃下运行一周后达到稳态条件，并在稳态条件下运行8周。SS的增溶效率为30%至45%，平均为38%。渗透物中总挥发性脂肪酸 (TVFA) 的浓度范围为9,000mg/L至14,000mg/L，平均为11,500mg/L。乙酸酯是VFA的主要成分，达到最高4,500mg/L的浓度。平均生物气产量为60kg/天。生物气中氢气的浓度范围为65体积%至70体积%，其余为二氧化碳。在整个中温运行中均未检测到任何甲烷气体。

[0122] 从演示系统收集的培养物的特定生物氢生产率测试。

[0123] 从工艺中的不同位置收集来自演示系统的21个组，总共63个样品。样品全部进行TSS、VSS、总碳水化合物和可溶性碳水化合物的表征。对各组样品进行了生物氢势测试，以选择性地评估系统以及富集产生物氢且酸化性细菌的能力，如通过最大生物氢比氢产生率 (MSHPR) 来反映。该膜显示出对产生生物氢的细菌的优良的选择性，MSHPR为 $86.3 \pm 42.1 \text{ mL H}_2/\text{gVSS} \cdot \text{h}$ ，比反应器 ($25.6 \pm 11.4 \text{ mL H}_2/\text{gVSS} \cdot \text{h}$) 高三倍以上，渗透物为 $29.1 \pm 13.5 \text{ mL H}_2/\text{gVSS} \cdot \text{h}$ 。在整个测试过程中没有检测到任何产甲烷活性，这可从没有任何甲烷气体的产生明显得出。

[0124] 在中温和高温条件下，系统在稀釜馏物上连续稳态运行20周以上的原因是使用了膜和滤饼/污泥储罐。结果表明，可以获得大于40%的悬浮固体增溶，且可以实现高达15,000mg/L的TVFA浓度。细菌培养物活性测试证实了该系统在浓缩和富集水解性、酸化性且产氢的微生物方面的独特能力。在中温和高温运行过程中，污泥储罐中高浓度的水解性、酸化性且产氢的微生物导致，约80%至90%的悬浮固体增溶发生在滤饼/污泥存储/酸化罐中，而只有10%至20%的悬浮固体增溶发生在生物氢反应器中。

[0125] 对于中温运行 (37℃) (表1) 和高温运行 (53℃) (表2)，示出了滤饼/污泥存储/酸化罐中增溶数据的示例以及与BHR的比较值。从中温和高温运行过程中的系统稳态数据来看，约80%至90%的悬浮固体增溶发生在滤饼/污泥存储/酸化罐中，而只有10%到20%的悬浮固体增溶发生在生物氢反应器中。

[0126] BHR增溶效率的估算基于分析性总悬浮固体 (TSS) 测量和第一阶段的流量。获取代表第一阶段运行系统的分析概况的采集 (grab) 样品。来自卸料 (日) 罐的有机料流的TSS、来自滤饼/污泥储罐底部的生物质再循环以及来自完全混合式生物反应器 (BHR) 的流出物形成采集样品的一部分，并在现场外的实验室中进行分析。这些分析与第一阶段的流量结合，用于估算称为 $TSS_{BHR \text{ 进料}}$ 的理论混合料流的TSS浓度。这是第一阶段进料和进入BHR的污泥储罐再循环料流的混合物，如公式2所示。估算出该值后，如方程式1所示计算增溶BHR (%)。

$$[0127] \quad \text{增溶 BHR (\%)} = \frac{TSS_{BHR \text{ 进料}} - TSS_{BHR \text{ 流出物}}}{TSS_{BHR \text{ 进料}}} \times 100\% \quad (\text{方程4})$$

$$[0128] \quad TSS_{BHR \text{ 进料}} = \frac{Q_{\text{进料}} * TSS_{\text{进料}} + Q_{\text{循环}} * TSS_{\text{循环}}}{Q_{\text{进料}} + Q_{\text{循环}}} \quad (\text{方程5})$$

[0129] 例如:

[0130] 对于下表1中显示的平均数据:

[0131] 给定:

[0132] $Q_{\text{进料}} = 11.9 \text{ m}^3/\text{天}$

[0133] $Q_{\text{循环}} = 3.9 \text{ m}^3/\text{天}$

[0134] $TSS_{\text{进料}} = 43310 \text{ mg/l}$

[0135] $TSS_{\text{BHR流出物}} = 56540 \text{ mg/l}$

[0136] $TSS_{\text{循环}} = 118640 \text{ mg/l}$

[0137] 解:

[0138] 使用方程4和5,

$$[0139] \quad TSS_{\text{BHR 进料}} = \frac{11.907 \times 43310 + 3.872 \times 118640}{11.907 + 3.872} \times 100\% = 61582 \text{ mg/l}$$

$$[0140] \quad \text{增溶 BHR (\%)} = \frac{61818 - 56540}{61582} \times 100\% = 9\%$$

[0141] 第一阶段的增溶计算为进入系统的总悬浮固体与离开系统第一阶段的总悬浮固体之差。同时,储罐的增溶是第一阶段增溶和BHR增溶的差:

$$[0142] \quad \begin{aligned} & \text{增溶第一阶段 (\%)} \\ & = \frac{Q_{\text{进料}} TSS_{\text{进料}} - Q_{\text{渗透物}} TSS_{\text{渗透物}} - Q_{\text{吹扫}} TSS_{\text{吹扫}}}{Q_{\text{进料}} TSS_{\text{进料}}} \times 100\% \quad (\text{方程6}) \end{aligned}$$

[0143] 增溶储罐 (%) = 增溶第一阶段 (%) - 增溶BHR (%) (方程7)

[0144] 给定:

[0145] $Q_{\text{进料}} = 11.9 \text{ m}^3/\text{天}$

[0146] $Q_{\text{循环}} = 3.9 \text{ m}^3/\text{天}$

[0147] $Q_{\text{渗透物}} = 8.87 \text{ m}^3/\text{天}$

[0148] $Q_{\text{吹扫}} = 2.69 \text{ m}^3/\text{天}$

[0149] $TSS_{\text{进料}} = 43310 \text{ mg/l}$

[0150] $TSS_{\text{BHR流出物}} = 56540 \text{ mg/l}$

[0151] $TSS_{\text{循环}} = TSS_{\text{吹扫}} = 118640 \text{ mg/l}$

[0152] $TSS_{\text{渗透物}} = 266 \text{ mg/l}$

[0153] 解:

[0154] 使用方程6,

$$[0155] \quad \text{增溶第一阶段 (\%)} = \frac{11.9 \times 43310 - 8.87 \times 266 - 2.69 \times 118640}{11.9 \times 43310} \times 100\% = 38\%$$

[0156] 使用方程7,

[0157] 增溶储罐 (%) = 38% - 9% = 29%

[0158] 因此,BHR和储罐之间的增溶比率可以如下计算

[0159] BHR增溶比率 = 9 / (29 + 9) = 23%

[0160] 污泥储罐溶比率 = 29 / (29 + 9) = 77%

[0161] 表1

[0162] 中温运行 (37℃)

[0163] 中温运行 (37℃)

[0164]

	每日BHR 总进料流量 [m ³ /day]	每日污泥 储罐 循环流量 [kg/day]	每日污泥 储罐 循环流量 [m ³ /day]	TSS 卸载罐 [mg/l]	TSS 污泥 储罐 循环 [mg/l]	TSS BHR 流出物 [mg/l]	TSS BHR 进料 [mg/l]	BHR增溶效率 [%]	总增溶 效率 [%]	污泥 储罐 增溶 效率 [%]
平均	11.9	3920	3.9	43310	118640	56540	61818	9%	38%	
增溶比率								BHR	污泥储罐	
								23%	77%	

[0165] 表2

[0166] 高温运行 (53℃)

[0167] 高温运行 (53℃)

[0168]

	每日BHR 总进料流量 [m ³ /day]	每日污泥 储罐 循环流量 [kg/day]	每日污泥 储罐 循环流量 [m ³ /day]	TSS 卸载罐 [mg/l]	TSS 污泥 储罐 循环 [mg/l]	TSS BHR 流出物 [mg/l]	TSS BHR 进料 [mg/l]	BHR增溶效率 [%]	总增溶效率 [%]	污泥 储罐 增溶 效率 [%]
平均	10	3212	3.2	48877	114497	62400	64869	4%	39%	
增溶比率								BHR	污泥储罐	
								10%	90%	

[0169] 参考文献

[0170] Chang, J.S., Lee, K.S., and Lin, P.J., (2002) Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (11/12), 1167-1174.

[0171] Das, D., Khanna, N., Veziroglu, T.N., (2008) Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chem Ind. And chem. Eng.* 14 (2), 57-67.

[0172] Horiuchi J.I., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayashi M., (2002) Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technol* 82, 209-13.

[0173] Li, C., Fang, H.H.P., (2007) Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Critical reviews in Env. Sci. and Tech.*, 37, 1-39.

[0174] Matsunaga, T., Hatano, T., Yamada, A., Matsumoto, M., (2000) Microaerobic hydrogen production by photosynthetic bacteria in a double phase photobioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* 68 (6), 647-651.

[0175] Wu, S.Y., Hung, C.H., Lin, C.Y., Lin, P.J., Lee, K.S., Lin, C.N., Chang, F.Y. And Chang, J.S. (2008) HRT-dependent hydrogen production and bacterial community structure of mixed anaerobic microflora in suspended, granular and immobilized sludge systems using glucose as the carbon substrate. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 1542-1549.

[0176] Zhang, H., Mary, A.B., Bruce, E.L., (2006) Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor. *Water Research* 40,

728-734.

[0177] 本文描述的实施方案仅旨在作为示例。本领域技术人员可以对特定实施方案进行改变、修改和变型。权利要求的范围不应该由本文阐述的特定实施方案来限制,而应该以与整个说明书一致的方式来解释。

[0178] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请均指示了本发明所属领域的技术人员的技术水平,并且通过引用的方式并入本文,如同每个单独的出版物专利或专利申请均被特别地且单独地指出通过引用并入。

[0179] 这样描述了本发明,很明显,可以以许多方式改变本发明。这样的变化不应被认为是背离本发明的精神和范围,并且所有这样的对本领域技术人员显而易见的修改都应被包括并且包括在所附权利要求的范围内。

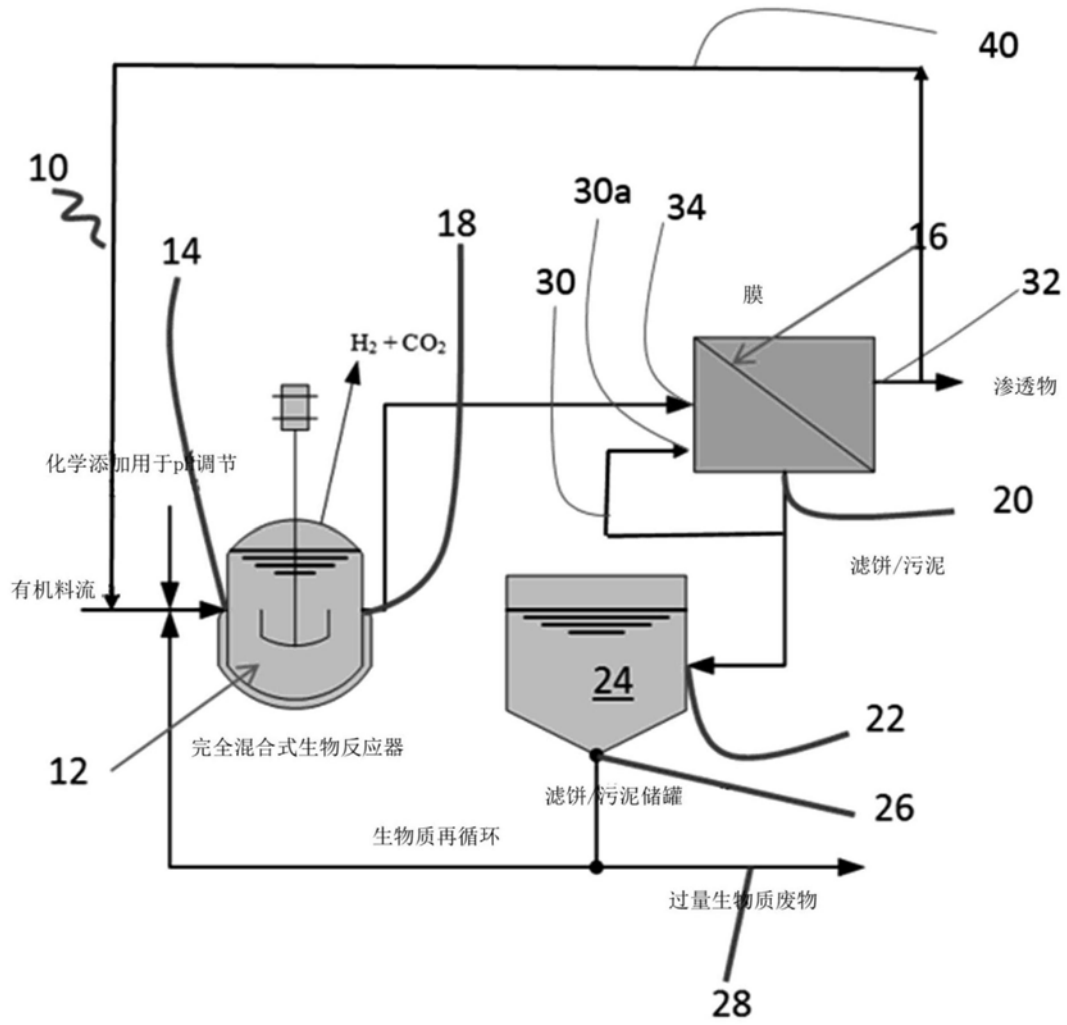


图1

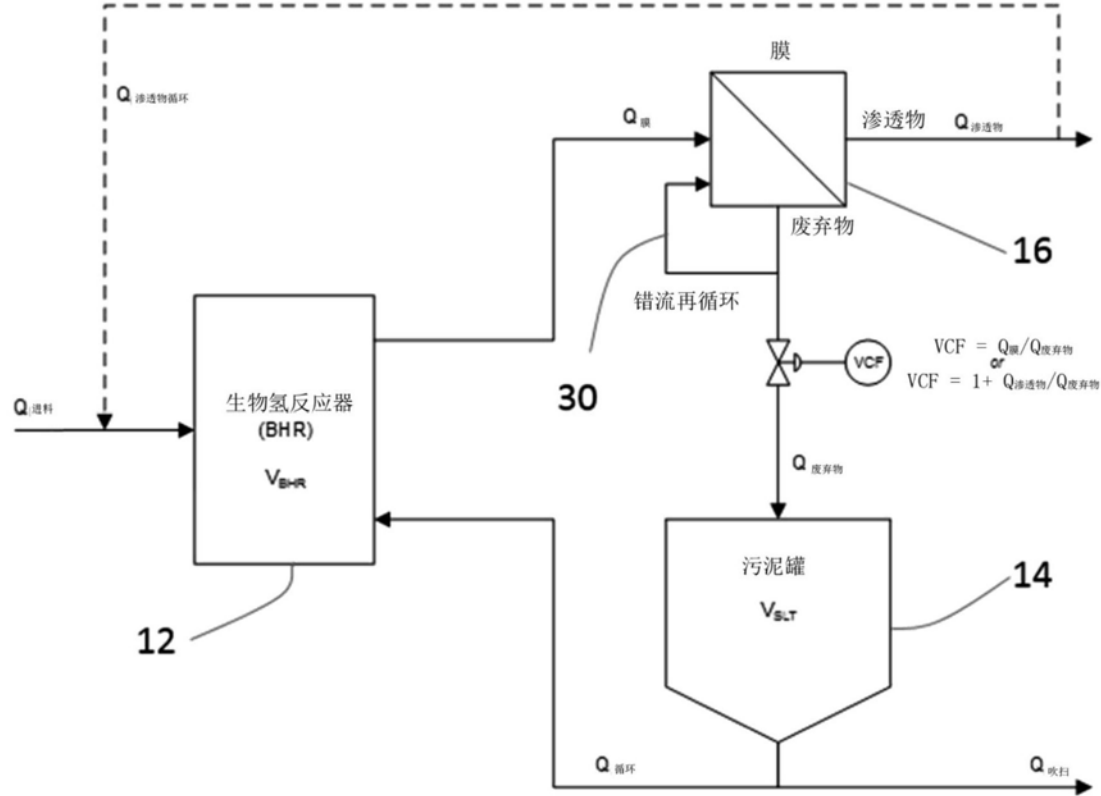


图2

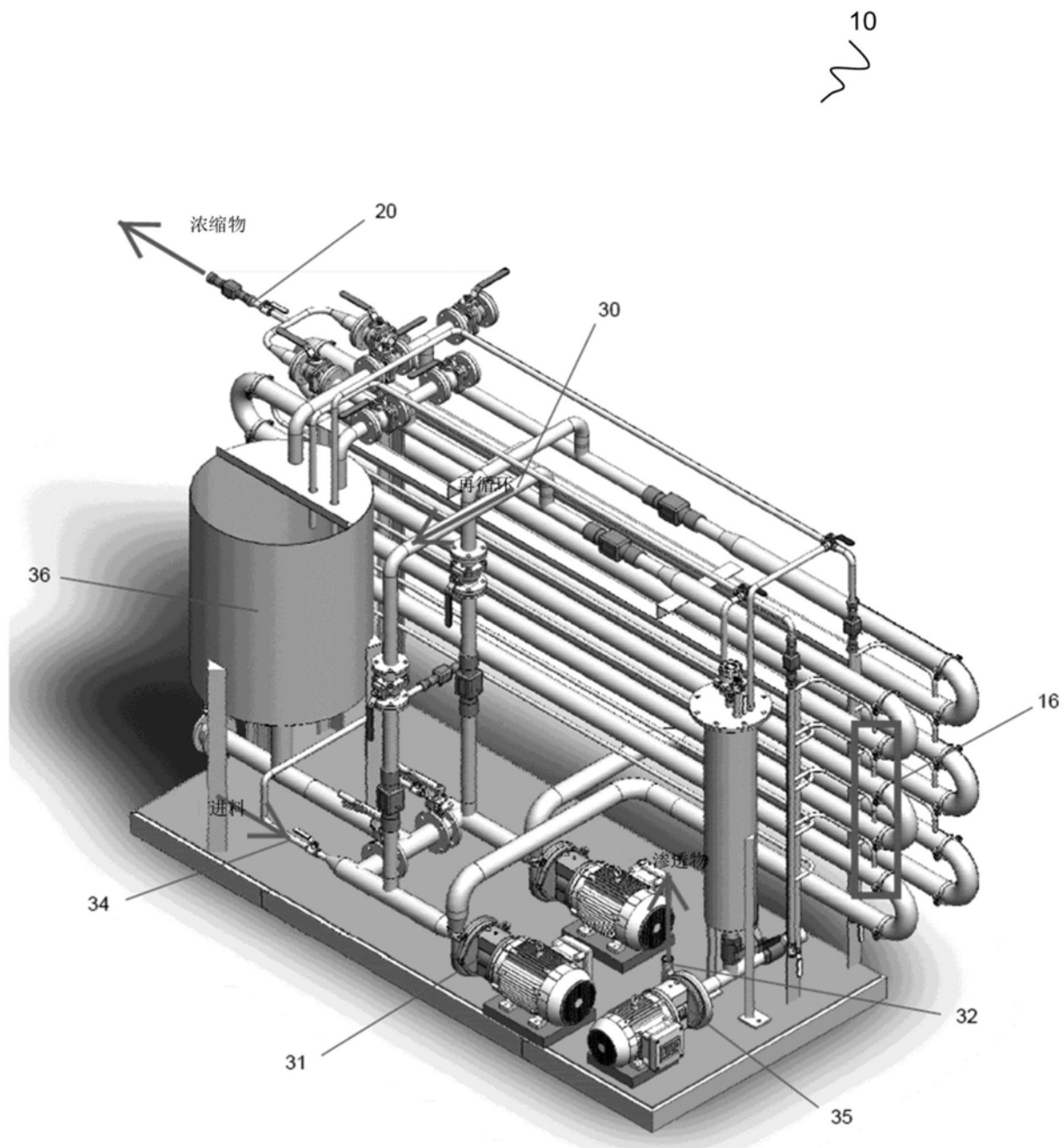


图3