

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[51] Int. Cl.

C02F 3/28 (2006.01)

C12P 3/00 (2006.01)

[21] 申请号 200710071670.2

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101007682A

[22] 申请日 2007.1.19

[21] 申请号 200710071670.2

[71] 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

[72] 发明人 郭婉茜 任南琪 王相晶 丁杰
向文胜

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所
代理人 吴国清

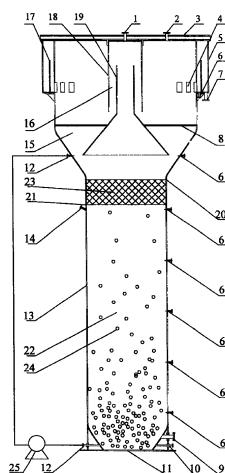
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

利用高浓度有机废水的制氢设备及其制氢方法

[57] 摘要

利用高浓度有机废水的制氢设备及其制氢方法，它涉及制氢的生产设备及其制氢方法。它解决了传统的制氢设备，结构复杂、运行不稳定、传质效率低、生物持有量低、耐冲击负荷能力低的问题。本发明采用制氢设备和下列方法：一、培养驯化厌氧活性污泥；二、将培养驯化厌氧活性污泥与轻质填料(24)放入制氢设备内；三、温度控制在 35 ± 3℃，水在设备内的停留时间为 1.5 ~ 6 小时；四、高浓度有机废水为发酵基质与反应区(22)内的活性污泥的厌氧发酵作用产生氢气。本发明将生物制氢与高浓度有机废水处理相结合，在治理高浓度有机废水的同时制取清洁能源氢气。该设备具有结构简单、运行稳定、流态合理、传质效率高、生物持有量高、耐冲击负荷能力强。



1、利用高浓度有机废水的制氢设备，它包含第一排气管(1)、第二排气管(2)、上盖板(3)、外筒壁(5)、取样管(6)、出水管(7)、整流筒(18)、三相分离器(19)、支架(8)、筒壁(13)、进水管(9)、外循环管(12)、放空管(10)、底板(11)、温度传感器(14)，其特征在于它还包含有出水导流板(17)、上支架(20)、下支架(21)、滤料层(23)和反应区(22)，外筒壁(5)设在筒壁(13)上部的外壁上，外筒壁(5)底端与筒壁(13)的外壁连接，在外筒壁(5)和筒壁(13)的外壁连接处上方的筒壁(13)上开有导流孔(4)，在外筒壁(5)与筒壁(13)之间的腔体内设有出水导流板(17)，外筒壁(5)和筒壁(13)的上端与上盖板(3)的下平面固定，第一排气管(1)和第二排气管(2)设在上盖板(3)上，整流筒(18)设在筒的轴心处，整流筒(18)的上端固定在上盖板(3)的下平面上，三相分离器(19)的上端设在整流筒(18)内，整流筒(18)内壁与三相分离器(19)上端外壁之间设有上回流通道(16)，三相分离器(19)的下端由支架(8)固定在沉淀区(15)内，在三相分离器(19)的下部设有上支架(20)、滤料层(23)和下支架(21)，上支架(20)和下支架(21)的两端固定在筒壁(13)的内壁上，滤料层(23)置于上支架(20)和下支架(21)之间，在下支架(21)的下部为反应区(22)，反应区(22)内置有厌氧活性污泥与轻质填料(24)，在反应区(22)的底部设有底板(11)，底板(11)与筒壁(13)的下端固定为一体，在下支架(21)下方的左侧筒壁(13)的外壁上设有温度传感器(14)，在右侧筒壁(13)的外壁上纵向设有多个取样管(6)，在筒壁(13)外壁的右下端设有进水管(9)，在左侧筒壁(13)外壁的上下设有外循环管路(12)，外循环管路(12)上设有循环泵(25)，出水导流板(17)外侧的外筒壁(5)的底端设有出水管(7)，放空管(10)设在左侧筒壁(13)上进水管(9)的下端。

2、根据权利要求1所述的利用高浓度有机废水的制氢设备，其特征在于滤料层(23)由波纹板纵向固定在上支架(20)和下支架(21)内。

3、根据权利要求1所述的利用高浓度有机废水的制氢设备，其特征在于右侧筒壁(13)的外壁上的取样管(6)之间的间距为等高设置。

4、根据权利要求1所述的利用高浓度有机废水的制氢设备，其特征在于出水导流板(17)的高度为外筒壁(5)的内壁与筒壁(13)上部的外壁围成的腔体

的高度的五分之三。

5、由权利要求 1 所述的设备利用高浓度有机废水的制氢方法，其特征在于该方法的步骤如下：

步骤一、培养驯化厌氧活性污泥，取排水沟底泥或城市污水处理后的污泥，加入营养盐和待处理废水， $\text{COD} : \text{N} : \text{P} = 100 \sim 500 : 5 : 1$ 经过 7~14 天的梯度曝气培养驯化，待污泥颜色由深黑色或深灰色变为棕色，污泥浓度 MLVSS 大于 10g/L，沉降比 30min 大于 30% 时，即获得培养驯化的厌氧活性污泥；

步骤二、将培养驯化厌氧活性污泥与轻质填料(24)混合放入制氢设备内滤料层(23)下方的反应区(22)内，厌氧活性污泥占反应区(22)体积的 20~60%，轻质填料(24)占反应区(22)体积的 20~40%，其余为高浓度有机废水；

步骤三、将含碳水化合物丰富的高浓度有机废水由设备的进水管(9)输入制氢设备反应区(22)内，进水量控制在 $28 \sim 112 \text{m}^3/\text{d}$ ，进水 COD 浓度为 5000~10000mg/L，温度控制在 $35 \pm 3^\circ\text{C}$ ，水在设备内的停留时间为 1.5~6.0 小时；启动初期，外循环泵的流量应控制在反应区(22)内水的上升流速不超过 $2 \text{m}^3/\text{s}$ ，以保证启动初期反应设备内的生物持有量在 $10 \sim 15 \text{gMLVSS/L}$ 。正常运行期，外循环泵的流量控制在反应区(22)内水的上升流速在 $4 \sim 8 \text{m}^3/\text{s}$ ；

步骤四、设备反应区(22)内的高浓度有机废水为发酵基质与活性污泥的厌氧发酵作用产生氢气，一部分氢气经三相分离器(19)进入气体室，由第一排气管路(1)输出，另一部分氢气在水面的上方，由第二排气管路(2)输出。

6、根据权利要求 5 所述的利用高浓度有机废水的制氢方法，其特征在于轻质填料(24)选用陶粒或活性炭。

7、根据权利要求 5 所述的利用高浓度有机废水的制氢方法，其特征在于步骤三、进水 COD 浓度为 6000mg/L，温度控制在 33°C ，水在设备内的停留时间为 2 小时；启动初期反应设备内的生物持有量在 10gMLVSS/L ；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 $5 \text{m}^3/\text{s}$ 。

8、根据权利要求 5 所述的利用高浓度有机废水的制氢方法，其特征在于步骤三、进水 COD 浓度为 8000mg/L，温度控制在 35°C ，水在设备内的停留时间为 3 小时；启动初期反应设备内的生物持有量在 12.5gMLVSS/L ；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 $6 \text{m}^3/\text{s}$ 。

9、根据权利要求 5 所述的利用高浓度有机废水的制氢方法，其特征在于步骤三、进水 COD 浓度为 10000mg/L，温度控制在 37℃，水在设备内的停留时间为 4 小时；启动初期反应设备内的生物持有量在 15gMLVSS/L；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 7m³/s。

利用高浓度有机废水的制氢设备及其制氢方法

技术领域

本发明涉及制氢的生产设备及其制氢方法。

背景技术

矿物燃料的广泛使用，已对全球环境污染带来巨大危害。因此，当前在设法降低现有常规能源（如煤、石油等）造成污染环境的同时，也加大了对新能源开发及应用的研究。氢气作为一种无污染、可再生的理想燃料，已在世界范围内得到了关注。生物制氢技术可利用高浓度有机废水或其它生物质能制取氢气，反应条件温和。有机废水发酵法生物制氢技术，利用两相厌氧废水的生物处理工艺制取氢气，将生物制氢和高浓度的有机废水处理相结合，在有效治理有机废水的同时可回收清洁能源物质氢气。我国在发酵法生物制氢技术领域经过十余年的研究，在理论和技术等方面均取得了一定的突破性进展。然而，目前这方面的研究还处于实验室阶段，仅能小规模制氢，离工业化生产还相距较远。传统的制氢设备，结构复杂、运行不稳定、传质效率低、生物持有量低、耐冲击负荷能力低、容积利用率低、运行费用高和不适用于大规模工业化生产。因此，开发新型制氢设备及制氢方法对推进生物制氢技术产业化应用具有重要意义。

发明内容

本发明的目的是为了解决传统的制氢设备，结构复杂、运行不稳定、传质效率低、生物持有量低、耐冲击负荷能力低、容积利用率低、运行费用高和不适用于大规模工业化生产的问题，提供一种利用高浓度有机废水的制氢设备及其制氢方法，解决上述问题的具体技术方案如下：

本发明的制氢设备包含第一排气管 1、第二排气管 2、上盖板 3、外筒壁 5、取样管 6、出水管 7、整流筒 18、三相分离器 19、支架 8、筒壁 13、进水管 9、外循环管 12、放空管 10、底板 11、温度传感器 14，它还包含有出水导流板 17、上支架 20、下支架 21、滤料层 23 和反应区 22，外筒壁 5 设在筒壁 13

上部的外壁上，外筒壁 5 底端与筒壁 13 的外壁连接，在外筒壁 5 和筒壁 13 的外壁连接处上方的筒壁 13 上开有导流孔 4，在外筒壁 5 与筒壁 13 之间的腔体内设有出水导流板 17，外筒壁 5 和筒壁 13 的上端与上盖板 3 的下平面固定，第一排气管 1 和第二排气管 2 设在上盖板 3 上，整流筒 18 设在筒的轴心处，整流筒 18 的上端固定在上盖板 3 的下平面上，三相分离器 19 的上端设在整流筒 18 内，整流筒 18 内壁与三相分离器 19 上端外壁之间设有上回流通道 16，三相分离器 19 的下端由支架 8 固定在沉淀区 15 内，在三相分离器 19 的下部设有上支架 20、滤料层 23 和下支架 21，上支架 20 和下支架 21 的两端固定在筒壁 13 的内壁上，滤料层 23 置于上支架 20 和下支架 21 之间，在下支架 21 的下部为反应区 22，反应区 22 内置有厌氧活性污泥与轻质填料 24，在反应区 22 的底部设有底板 11，底板 11 与筒壁 13 的下端固定为一体，在下支架 21 下方的左侧筒壁 13 的外壁上设有温度传感器 14，在右侧筒壁 13 的外壁上纵向设有多个取样管 6，在筒壁 13 外壁的右下端设有进水管 9，在左侧筒壁 13 外壁的上下设有外循环管路 12，外循环管路 12 上设有循环泵 25，出水导流板 17 外侧的外筒壁 5 的底端设有出水管 7，放空管 10 设在左侧筒壁 13 上进水管 9 的下端。

本发明利用上述设备利用高浓度有机废水中制氢方法的步骤如下：

步骤一、培养驯化厌氧活性污泥，取排水沟底泥或城市污水处理后的污泥，加入营养盐和待处理废水， $COD:N:P=100\sim500:5:1$ 经过 7~14 天的梯度曝气培养驯化，待污泥颜色由深黑色或深灰色变为棕色，污泥浓度 MLVSS 大于 10g/L，沉降比 30min 大于 30% 时，即获得培养驯化的厌氧活性污泥；

步骤二、将培养驯化厌氧活性污泥与轻质填料 24 混合放入制氢设备内滤料层 23 下方的反应区 22 内，厌氧活性污泥占反应区 22 体积的 20~60%，轻质填料 24 占反应区 22 体积的 20~40%，其余为高浓度有机废水；

步骤三、将含碳水化合物丰富的高浓度有机废水由设备的进水管 9 输入制氢设备反应区 22 内，进水 COD 浓度为 5000~10000mg/L，温度控制在 35±3 °C，进水量控制在 28~112m³/d，水在设备内的停留时间为 1.5~6.0 小时；启动初期，外循环泵的流量应控制在反应区内水的上升流速不超过 2m³/s，启动初期反应设备内的生物持有量在 10~15gMLVSS/L；正常运行期，外循环泵的

流量控制在反应区 22 内水的上升流速在 4~8m³/s;

步骤四、设备反应区 22 内的高浓度有机废水为发酵基质与活性污泥的厌氧发酵作用产生氢气，一部分氢气经三相分离器 19 进入气体室，由第一排气管路 1 输出，另一部分氢气在水面的上方，由第二排气管路 2 输出。

本发明利用两相厌氧废水的生物处理工艺制取氢气，将生物制氢和高浓度的有机废水处理相结合，在有效治理高浓度有机废水的同时制取清洁能源物质氢气，具有显著的经济效益和社会效益。本发明的设备与传统的制氢设备相比，具有结构简单、运行稳定、流态合理、传质效率高、生物持有量高、耐冲击负荷能力强、容积利用率高、运行费用低等优点，适用于大规模工业化生产。

附图附图

图 1 是本发明的整体结构示意图。

具体实施方式

具体实施方式一：结合图 1 描述本实施方式，本实施方式由第一排气管 1、第二排气管 2、上盖板 3、外筒壁 5、取样管 6、出水管 7、整流筒 18、三相分离器 19、支架 8、筒壁 13、进水管 9、外循环管 12、放空管 10、底板 11、温度传感器 14、出水导流板 17、上支架 20、下支架 21、滤料层 23 和反应区 22 组成，外筒壁 5 设在筒壁 13 上部的外壁上，外筒壁 5 底端与筒壁 13 的外壁连接，在外筒壁 5 和筒壁 13 的外壁连接处上方的筒壁 13 上开有导流孔 4，在外筒壁 5 与筒壁 13 之间的腔体内设有出水导流板 17，外筒壁 5 和筒壁 13 的上端与上盖板 3 的下平面固定，第一排气管 1 和第二排气管 2 设在上盖板 3 上，整流筒 18 设在筒的轴心处，整流筒 18 的上端固定在上盖板 3 的下平面上，三相分离器 19 的上端设在整流筒 18 内，整流筒 18 内壁与三相分离器 19 上端外壁之间设有上回流通道 16，三相分离器 19 的下端由支架 8 固定在沉淀区 15 内，在三相分离器 19 的下部设有上支架 20、滤料层 23 和下支架 21，上支架 20 和下支架 21 的两端固定在筒壁 13 的内壁上，滤料层 23 置于上支架 20 和下支架 21 之间，在下支架 21 的下部为反应区 22，反应区 22 内置有厌氧活性污泥与轻质填料 24，在反应区 22 的底部设有底板 11，底板 11 与筒壁 13 的下端固定为一体，在下支架 21 下方的左侧筒壁 13 的外壁上设有温度传感器 14，

在右侧筒壁 13 的外壁上纵向设有多个取样管 6，在筒壁 13 外壁的右下端设有进水管 9，在左侧筒壁 13 外壁的上下设有外循环管路 12，外循环管路 12 上设有循环泵 25，出水导流板 17 外侧的外筒壁 5 的底端设有出水管 7，放空管 10 设在左侧筒壁 13 上进水管 9 的下端。

本设备采用的总容积为 10m^3 ，有效容积为 7.07 m^3 ，日产 100 m^3 富含氢气的发酵气。

采用外循环系统，提高了上升流速，加速了发酵气的释放，增强了传质效率，具有提高设备运行效能。

具体实施方式二：本实施方式的滤料层 23 由波纹板纵向固定在上支架 20 和下支架 21 内。水从波纹板间的间隙内流动。

具体实施方式三：本实施方式的右侧筒壁 13 的外壁上的取样管 6 之间的间距为等高设置。

具体实施方式四：本实施方式的出水导流板 17 的高度为外筒壁 5 的内壁与筒壁 13 上部的外壁围成的腔体的高度的五分之三。

具体实施方式五：本实施方式制氢方法的步骤如下：

步骤一、培养驯化厌氧活性污泥，取排水沟底泥或城市污水处理后的污泥，加入营养盐和待处理废水， $\text{COD : N : P} = 100 \sim 500 : 5 : 1$ 经过 $7 \sim 14$ 天的梯度曝气培养驯化，待污泥颜色由深黑色或深灰色变为棕色，污泥浓度 MLVSS 大于 10g/L ，沉降比 30min 大于 30% 时，即获得培养驯化的厌氧活性污泥；

步骤二、将培养驯化厌氧活性污泥与轻质填料 24 的混合体放入制氢设备内滤料层 23 下方的反应区 22 内，厌氧活性污泥占反应区 22 体积的 $20 \sim 60\%$ ，轻质填料 24 占反应区 22 体积的 $20 \sim 40\%$ ，其余为高浓度有机废水；滤料层 23 的作用是防止厌氧活性污泥与轻质填料 24 进入滤料层 23 上部流失。

步骤三、将含碳水化合物丰富的高浓度有机废水由设备的进水管 9 进入制氢设备内，本设备采用的总容积为 10m^3 ，有效容积为 7.07 m^3 ，设备的进水流量为 $28 \sim 112\text{m}^3/\text{d}$ ，进水 COD 浓度为 $5000 \sim 10000\text{mg/L}$ ，温度控制在 $35 \pm 3^\circ\text{C}$ ，水在设备内的停留时间为 $1.5 \sim 6$ 小时；启动初期，外循环泵 25 的流量应控制在反应区内水的上升流速不超过 $2\text{m}^3/\text{s}$ ，以保证启动初期反应设备内的生物持

有量在 10~15gMLVSS/L。正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区 22 内水的上升流速在 4~8m³/s，促使生物颗粒处于膨胀状态，以确保底物与微生物的充分混合接触，来提高设备的传质效率并维持较高的污泥浓度，从而实现高效稳定的氢气产出量；

步骤四、反应区 22 内高浓度有机废水为发酵基质与活性污泥的厌氧发酵（反应）作用产生氢气，一部分氢气经设备的三相分离器 19 进入气体室，另一部分氢气在水面的上方，由设备第一排气管路 1 和第二排气管路 2 输出，日产 100 m³ 富含氢气的发酵气，经反应净化后的高浓度有机废水由出水管 7 排出。

具体实施方式六：本实施方式的轻质填料 24 选用陶粒或活性炭。

具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式五的不同点在于步骤三、进水 COD 浓度为 6000mg/L，温度控制在 33℃，水在设备内的停留时间为 2 小时；以保证启动初期反应设备内的生物持有量在 10gMLVSS/L；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 5m³/s。本方式中的其它步骤与具体实施方式五相同。

具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式五的不同点在于步骤三、进水 COD 浓度为 8000mg/L，温度控制在 35℃，水在设备内的停留时间为 3 小时；以保证启动初期反应设备内的生物持有量在 12.5gMLVSS/L；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 6m³/s。本方式中的其它步骤与具体实施方式五相同。

具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式五的不同点在于步骤三、进水 COD 浓度为 10000mg/L，温度控制在 37℃，水在设备内的停留时间为 4 小时；以保证启动初期反应设备内的生物持有量在 15gMLVSS/L；正常运行期，外循环泵流量应控制在反应区内水的上升流速在 7m³/s。本方式中的其它步骤与具体实施方式五相同。

本反应设备主要以高浓度有机废水为发酵基质，利用接种到反应设备中的活性污泥的厌氧发酵作用产生氢气。由于实现了非固定化菌种的连续培养，因而实现了生物制氢的连续化和规模化生产。

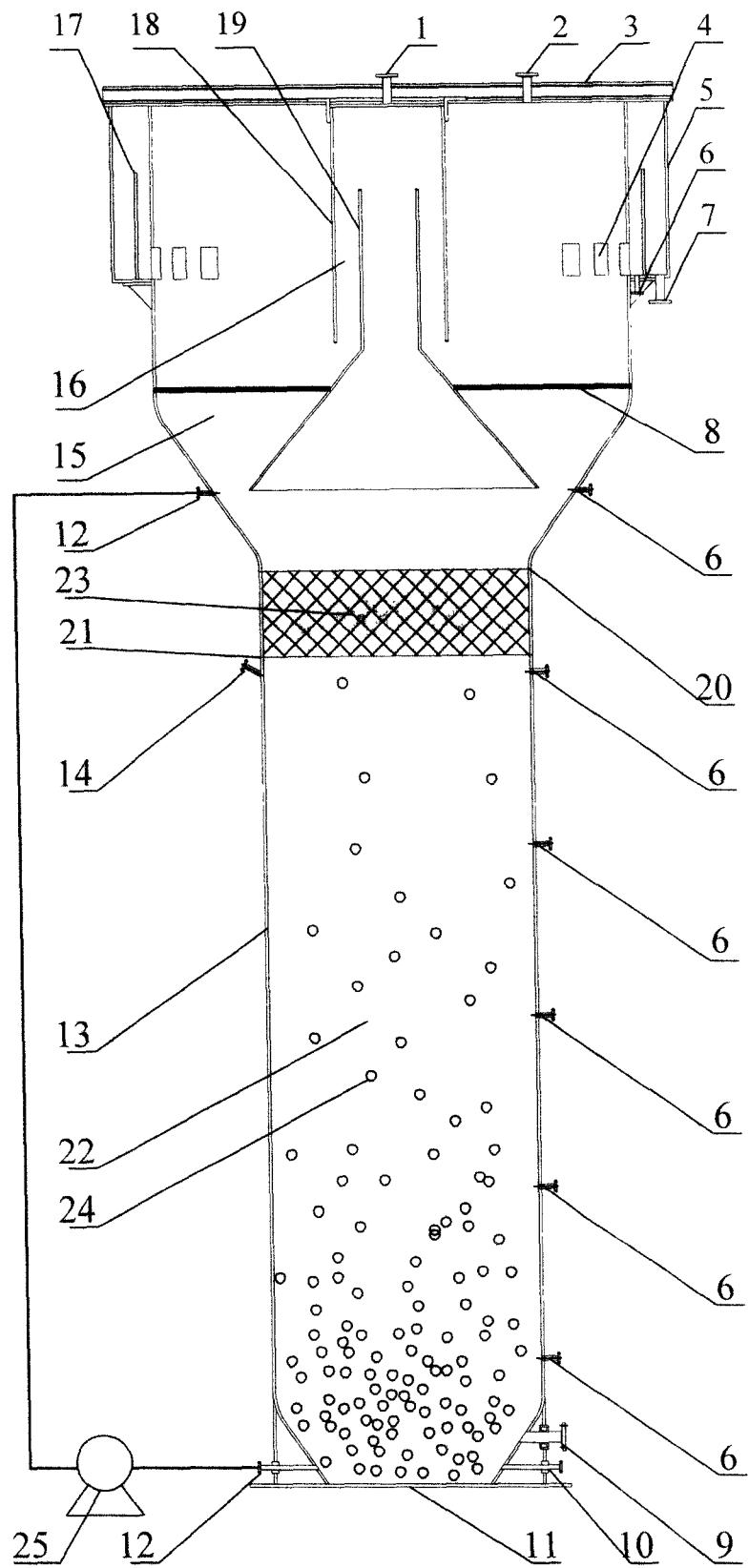


图 1